

Organische Chemie

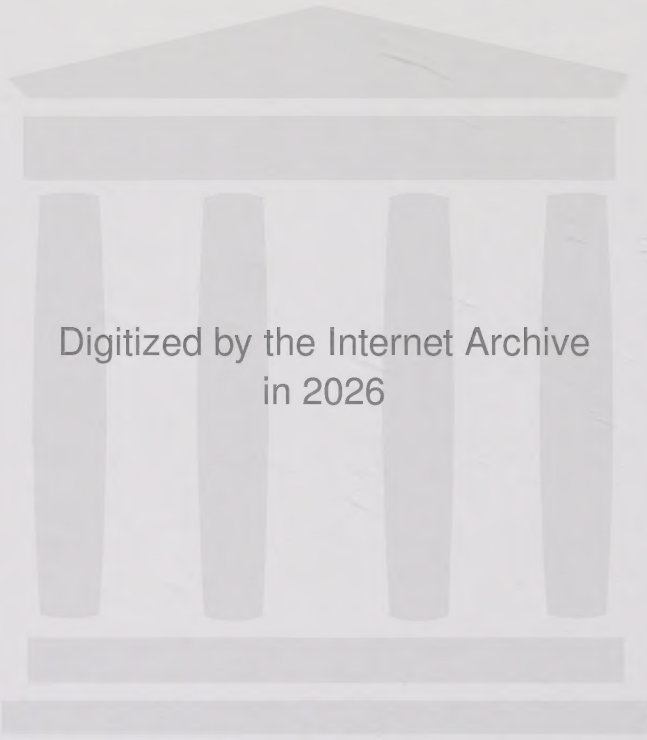
SELEKTIVITÄTSUNTERSUCHUNGEN BEI DIELS-ALDER-
REAKTIONEN UND VON BRÜCKENKOPFRADIKALEN

Beiträge zur Isoselektiven Beziehung

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i.Br.

vorgelegt von
JOACHIM STELLMACH
aus Arnsberg

1979



Digitized by the Internet Archive
in 2026

SELEKTIVITÄTSUNTERSUCHUNGEN BEI DIELS-ALDER-
REAKTIONEN UND VON BRÜCKENKOPFRADIKALEN

Beiträge zur Isolektiven Beziehung

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg i.Br.

vorgelegt von
JOACHIM STELLMACH
aus Arnsberg

1979



Dekan: Prof. Dr. H. RIMPLER
Leiter der Arbeit: Prof. Dr. B. GIESE
Referent: Prof. Dr. B. GIESE
Korreferent: Prof. Dr. C. RÜCHARDT

Tag der Verkündung des Prüfungsergebnisses: 31. Mai 1979

Wir dürfen vom Forschen nicht lassen,
und das Ende all unseres Forschens
wird sein, daß wir ankommen, von wo
wir aufbrachen, und den Platz zum
ersten Mal erkennen.

T.S. ELIOT

Teile dieser Arbeit sind in der folgenden Publikation
veröffentlicht worden:

B. GIESE und J. STELLMACH, Tetrahedron Lett. **1979**, 857.

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. B. GIESE

in der Zeit von Januar 1976 bis Oktober 1978 an der Universität Freiburg durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer möchte ich für sein mir stets entgegengebrachtes Interesse, seine mannigfachen Anregungen und für seine hilfreiche Unterstützung meinen aufrichtigen Dank sagen.

Herrn Prof. Dr. RÜCHARDT und den Mitgliedern seines Arbeitskreises danke ich für die herzliche Aufnahme und die gute Zusammenarbeit, die mir in Freiburg eine zügige Beendigung meiner Arbeit nach der Berufung von Herrn Prof. Dr. Giese an die TH Darmstadt ermöglichten. Für viele Hinweise und Diskussionen vor allem bei der Gaschromatographie danke ich besonders Herrn Dr. H. Langhals.

Mein besonderer Dank gilt meiner lieben Frau und Herrn Dr. E. Dempewolf, die wesentlich dazu beigetragen haben, daß die Arbeit in dieser Form entstehen konnte.

Ferner danke ich Herrn W. Glampe für die Anfertigung der Zeichnungen und Frä. J. Schoch für die Durchführung der photographischen Arbeiten.

Zum Schluß danke ich allen Damen und Herren des Instituts, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

ABSTRACT

STELLMACH, JOACHIM:

SELEKTIVITÄTSUNTERSUCHUNGEN BEI DIELS-ALDER-REAKTIONEN UND
VON BRÜCKENKOPFRADIKALEN
BEITRÄGE ZUR ISOSELEKTIVEN BEZIEHUNG

Die Selektivität, die Fähigkeit eines Teilchens aus einer Anzahl von Reaktionsmöglichkeiten eine bevorzugt auszuwählen, wird im Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip (RSP) mit seiner Reaktivität in Beziehung gesetzt. Der Einfluß von Temperatur-, Struktur- und Lösungsmittelvariation auf die Selektivitätswerte bei der Diels-Alder-Reaktion und der Einfluß von Temperatur- und Strukturvariation auf die Selektivitätswerte bei der Halogenabstraktion von Brückenkopfradikalen werden untersucht.

Die Ergebnisse bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte von sieben Dienen im Konkurrenzsystem der Dienophile Maleinsäureanhydrid (MA)/p-Benzochinon (BC) weisen auf eine gemeinsame isoselektive Beziehung (ISR) für die "normale" und die "inverse" Diels-Alder-Reaktion hin (isoentropische Reaktionsserie $\delta\Delta S^\ddagger = 0$). Ein Versagen des RSP wird sowohl bei Strukturvariation der Diene im oben genannten Konkurrenzsystem als auch bei der Lösungsmittelvariation für die Reaktion von MA mit substituierten Anthracenen festgestellt. Diese Ergebnisse werden im Zusammenhang mit dem Modell der Grenzorbitalbetrachtungen (FMO) diskutiert.

Bei der Halogenabstraktion im Konkurrenzsystem Bromtrichlormethan/Tetrachlorkohlenstoff lassen sich "starre" und "flexible" Brückenkopfradikale voneinander unterscheiden. Für sechs "starre" Brückenkopfradikale weisen die Selektivitätswerte und ihre Temperaturabhängigkeit auf eine gemeinsame ISR hin, während zwei "flexible" Radikale teilweise drastische Abweichungen zeigen. Ein Vergleich der Vorderseitenspannungen zeigt, daß sich σ -Brückenkopfradikale deutlich von π - und den σ -Radikalen unterscheiden, die keine Brückenkopfradikale sind.

EINLEITUNG:

Reaktivität und Selektivität, lineare freie Enthalpie- beziehung	1
---	---

TEIL A:

Selektivität von Dienen bei der DIELS-ALDER-Reaktion	12
1. Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte verschiedener Diene im Konkurrenzsystem Malein- säureanhydrid/p-Benzochinon	12
1.1. Übersicht und Problemstellung	12
1.2. Synthesen und Syntheseveruche	15
1.2.1. Synthese der Diene	15
1.2.2. Synthese der Addukte	16
1.3. Kinetische Meßmethoden und Meßergebnisse	19
1.3.1. Gaschromatographische Messungen	20
1.3.1.1. Beschreibung der Arbeitstechnik	20
1.3.1.2. Auswertung der Meßergebnisse	20
1.3.2. ¹ H-NMR-spektroskopische Messungen	21
1.3.2.1. Beschreibung der Arbeitstechnik	21
1.3.2.2. Auswertung der Meßergebnisse	22
1.4. Meßergebnisse	23
1.5. Fehlerbetrachtung	25
1.6. Diskussion und Interpretation	25
1.6.1. Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte	25
1.6.2. Überprüfung des Reaktivitäts-Selektivitäts- Prinzips	31
1.6.3. Grenzorbitalbetrachtungen zur Erklärung von Reaktivität und Selektivität	34
2. Lösungsmiteleinflüsse auf die Selektivität bei der Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit substituierten Anthracenen	39
2.1. Übersicht und Problemstellung	39
2.2. Synthese der Modellsubstanzen	41
2.3. Gaschromatographische Messungen	41
2.4. Meßergebnisse	41

2.5.	Fehlerbetrachtung	43
2.6.	Diskussion und Interpretation	43
3.	Zusammenfassung	46

TEIL B

Temperaturabhängigkeit der Selektivität von Brückenkopf-Radikalen im Konkurrenzsystem Bromtrichlormethan/Tetra-chlorkohlenstoff		47
1.	Einleitung und Problemstellung	47
2.	Synthesen	51
2.1.	Synthese der polycyclischen Carbonsäuren	51
2.2.	Synthese der polycyclischen Carbonsäurechloride	55
2.3.	Synthese der Perester	55
2.4.	Synthese der Brückenkopfhalogenide	55
3.	Gaschromatographische Messungen	59
3.1.	Beschreibung der Arbeitstechnik	59
3.2.	Auswertung der Meßergebnisse	59
4.	Meßergebnisse	60
5.	Fehlerbetrachtung	63
6.	Diskussion und Interpretation der erhaltenen Ergebnisse	64
6.1.	Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte	64
6.2.	Vorderseitenspannung von Brückenkopfradikalen	72
6.3.	Vergleich von Bildungsgeschwindigkeit, Selektivität und Stabilität von Brückenkopfradikalen	76
7.	Zusammenfassung	81

EXPERIMENTELLER TEIL

1.	Synthese der DIELS-ALDER-Addukte	84
1.1.	Reinigung der Dienophile	84
1.1.1	Maleinsäureanhydrid	84
1.1.2	p-Benzochinon	84
1.2.	Synthese und Reinigung der Diene	84
1.2.1.	Cyclopentadien	84
1.2.2.	Tetrachlorcyclopentadien	85
1.2.3.	1-Butadiencarbonsäuremethylester	85

1.2.4.	1-Chlorbutadien	86
1.3.	DIELS-ALDER-Addukte	87
1.3.1	5-Bicyclo[2.2.1]hepten-2,3-dicarbon- säureanhydrid	87
1.3.2.	4a,5,8,8a-Tetrahydro-5,8-methano-1,4-naphtha- lindion	87
1.3.3.	5-Bicyclo[2.2.2]octen-2,3-dicarbon- säureanhydrid	88
1.3.4.	5,8-Äthano-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthalin- dion	88
1.3.5.	4-Cyclohexen-1,2-dicarbon- säureanhydrid	89
1.3.6.	4a,5,8,8a-Tetrahydro-1,4-naphthalindion	90
1.3.7.	3-Methoxycarbonyl-4-cyclohexen-1,2-dicarbon- säureanhydrid	90
1.3.8.	4a,5,8,8a-Tetrahydro-5-methoxycarbonyl-1,4- naphthalindion	91
1.3.9.	3-Methoxy-4-cyclohexen-1,2-dicarbon- säureanhydrid	92
1.3.10.	4a,5,8,8a-Tetrahydro-5-methoxy-1,4-naphthalin- dion	92
1.3.11.	1,4,5,6-Tetrachlor-2-bicyclo[2.2.1]hepten-2,3- dicarbon- säureanhydrid	93
1.3.12.	5,6,7,8-Tetrachlor-4a,5,8,8a-tetrahydro-5,8- methano-1,4-naphthalindion	94
1.3.13.	1,4,5,6,7,7-Hexachlor-2-bicyclo[2.2.1]hepten- 2,3-dicarbon- säureanhydrid	94
1.3.14.	5,6,7,8,9,9-Hexachlor-4a,5,8,8a-tetrahydro-5,8- methano-1,4-naphthalindion	95
1.3.15	4,5-Dimethyl-4-cyclohexen-1,2-dicarbon- säureanhydrid	95
1.3.16	4a,5,8,8a-Tetrahydro-6,7-dimethyl-1,4-naphtha- lindion	96
1.3.17.	3-Chlor-4-cyclohexen-1,2-dicarbon- säureanhydrid	96
1.3.18.	5-Chlor-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthalindion	97
1.3.19.	9,10-Äthano-9,10-dihydroanthracen-11,12-dicar- bonsäureanhydrid	97
1.3.20.	4a,9,10,10a-Tetrahydro-9,10[1:2']benzeno-1,4- anthracendion	98

1.3.21.	9,10-Äthano-9,10-dihydro-9-methylantracen-11,12-dicarbonssäureanhydrid	98
1.3.22.	9,10-Äthano-9,10-dihydro-9,10-dimethylantracen-11,12-dicarbonssäureanhydrid	98
2.1.	1-Bicyclo[2.2.1]heptancarbonssäure	99
2.1.1.	<i>exo</i> - und <i>endo</i> -5-Bicyclo[2.2.1]heptencarbonssäure	99
2.1.2.	3- <i>exo</i> -Jod-2,6- <i>endo</i> , <i>cis</i> -bicyclo[2.2.1]carbolacton	99
2.1.3.	<i>endo</i> -5-Bicyclo[2.2.1]heptencarbonssäure	100
2.1.4.	<i>endo</i> -2-Bicyclo[2.2.1]heptancarbonssäure	100
2.1.5.	<i>exo</i> -2-Brom-1-bicyclo[2.2.1]heptancarbonssäure	100
2.1.6.	1-Bicyclo[2.2.1]heptancarbonssäure	100
2.2.	1-Bicyclo[2.2.2]octancarbonssäure	101
2.2.1.	1-Diäthylaminobutadien	101
2.2.2.	2-Diäthylamino-3-cyclohexencarbonssäureäthylester	101
2.2.3.	1,3-Cyclohexadiencarbonssäureäthylester	102
2.2.4.	1-Carbäthoxy-5-bicyclo[2.2.2]octen-2,3-dicarbonssäureanhydrid	102
2.2.5.	1-Carbäthoxybicyclo[2.2.2]octan-2,3-dicarbonssäureanhydrid	102
2.2.6.	1-Carbäthoxybicyclo[2.2.2]octan-2,3-dicarbonssäure	103
2.2.7.	1-Carbäthoxy-2-bicyclo[2.2.2]octen	103
2.2.8.	1-Bicyclo[2.2.2]octancarbonssäureäthylester	103
2.2.9.	1-Bicyclo[2.2.2]octancarbonssäure	104
2.3.	1-Bicyclo[3.2.2]nonancarbonssäure	104
2.3.1.	1-Bicyclo[2.2.2]octylmethanol	104
2.3.2.	1-Bicyclo[3.2.2]nonancarbonssäure	105
2.4.	1-Bicyclo[3.2.1]octancarbonssäure	105
2.4.1.	2-Bicyclo[2.2.2]octencarbonssäureäthylester	105
2.4.2.	2-Bicyclo[2.2.2]octancarbonssäureäthylester	105
2.4.3.	2-Bicyclo[2.2.2]octancarbonssäure	106
2.4.4.	<i>exo</i> -2-Brom-1-bicyclo[3.2.1]octancarbonssäure	106
2.4.5.	1-Bicyclo[3.2.1]octancarbonssäure	106
2.5.	1-Homoadamantancarbonssäure	107

2.5.1.	1-Adamantancarbonsäurechlorid	107
2.5.2.	1-Adamantancarbonsäureäthylester	107
2.5.3.	1-Adamantylmethanol	107
2.5.4.	1-Homoadamantancarbonsäure	108
2.5.5.	3-Homoadamantancarbonsäure	109
3.	Synthese der polycyclischen Carbonsäure- chloride	110
3.1.	Reinigung der Ausgangsmaterialien	110
3.2.	Synthese der Carbonsäurechloride	111
4.	Synthese der Brückenkopfpercarbonsäure- <i>tert.</i> - butylester	111
4.1.	Reinigung der Ausgangsmaterialien	111
4.2.	Synthese der Perester	112
4.2.1.	1-Homocuban-	113
4.2.2.	1-Bicyclo[2.2.1]heptan-	113
4.2.3.	1-Bicyclo[3.2.1]octan-	113
4.2.4.	1-Homoadamantan-	114
4.2.5.	1-Bicyclo[2.2.2]octan-	114
4.2.6.	1-Adamantan-	114
4.2.7.	1-Bicyclo[3.2.2]nonan-	115
4.2.8.	3-Homoadamantan-	115
5.	Synthese der Brückenkopfhalogenide	116
5.1.	1-Adamantyl-	116
5.2.	1-Bicyclo[3.2.2]nonyl-	116
5.2.1.	1-Tosyloxymethylbicyclo[2.2.2]octan	116
5.2.2.	1-Hydroxybicyclo[3.2.2]nonan	117
5.2.3.	1-Chlorbicyclo[3.2.2]nonan	117
5.2.4.	1-Brombicyclo[3.2.2]nonan	118
5.3.	1-Bicyclo[2.2.2]octyl-	118
5.3.1.	Silbersalz der 1-Bicyclo[2.2.2]octancarbon- säure	118
5.3.2.	1-Chlorbicyclo[2.2.2]octan	119
5.3.3.	1-Brombicyclo[2.2.2]octan	119
6.	Durchführung der konkurrenzkinetischen Mes- sungen	119
6.1.	Reinigung der eingesetzten Lösungsmittel	119
6.2.	Gaschromatographische Messungen	120

6.2.1.	Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte von Dienen im Konkurrenzsystem MA/BC	121
6.2.1.1.	Vorbereitung und Durchführung der Messungen	121
6.2.1.2.	Auswertung der Meßergebnisse	122
6.2.1.3.	Beispiel	122
6.2.2.	Lösungsmittelabhängigkeit der Selektivitätswerte von MA im Konkurrenzsystem 9,10-Dimethyl-anthracen/9-Methylanthracen	125
6.2.2.1.	Vorbereitung und Durchführung der Messungen	125
6.2.2.2.	Auswertung der Meßergebnisse	125
6.2.2.3.	Beispiel	126
6.3.	^1H -NMR-spektroskopische Messungen	126
6.3.1.	Vorbereitung und Durchführung der Messungen	127
6.3.2.	Auswertung der Meßergebnisse	127
6.3.3.	Beispiel	128
7.	Meßergebnisse bei den DIELS-ALDER-Reaktionen	131
8.	Durchführung der Konkurrenzexperimente bei den Brückenkopfradikalen	135
8.1.	Reinigung der eingesetzten Lösungsmittel	135
8.2.	Vorbereitung und Durchführung der Messungen	136
8.3.	Auswertung der Meßergebnisse	136
8.4.	Beispiel	137
9.	Meßergebnisse bei der Halogenabstraktion	142
10.	Literaturverzeichnis	163

Abkürzungen:

LFER	Lineare-freie-Enthalpie-Beziehung
HR	HAMMETT-Beziehung
SBR	STOCK-BROWN-Beziehung
RSP	Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip
IKR	Isokinetische Beziehung
ISR	Isoselektive Beziehung
MA	Maleinsäureanhydrid
BC	p-Benzochinon

Es werden die Abkürzungen angelsächsischen Ursprungs verwendet; für "Beziehung" steht "R" (von "relation").

EINLEITUNG

Reaktivität und Selektivität, lineare freie Enthalpiebeziehung

Der Begriff der Selektivität taucht heute in fast allen Bereichen der Chemie sowie vieler verwandter Forschungsbereiche auf. Er beschreibt die Fähigkeit bestimmter Substanzen oder Organismen, aus einer Anzahl gebotener Reaktionsmöglichkeiten eine bevorzugt auszuwählen¹⁾.

In der Analytik kennt man eine Reihe selektiver Reagenzien, mit denen man eine spezielle Komponente in Gegenwart mehrerer anderer Komponenten nachweisen kann. Auch viele chemisch-physikalische Trennvorgänge (z.B. die Verteilung zwischen zwei Phasen bei Anreicherungs-, Extraktions-, Adsorptions- oder ähnlichen Prozessen) beruhen letztlich auf bestimmten selektiven Eigenschaften von Substanzen gegenüber denen der abzutrennenden Substanzen^{*)}.

Biologie, Pharmazie und Medizin suchen und untersuchen möglichst selektive Wirkstoffe²⁾. Hierbei handelt es sich einmal um die zahlreichen Pharmaka bzw. Chemotherapeutika, die gesamte Palette der Biozide sowie die selektiv wirksamen Substanzen, die den Metabolismus, das Überleben und die Vermehrung der Zellen und des Gewebes ermöglichen.

Das Ziel der präparativen Chemie sind selektiv wirkende Reagenzien, die eine Bildung größerer Mengen an Nebenprodukten vermeiden (z.B. selektive Oxidations- und Reduktionsmittel, Alkylierungs- und Halogenierungsmittel etc.).

Häufig laufen mehrere, auch voneinander unabhängige Reaktionen nebeneinander ab. Dies ist unerwünscht, wenn eine einheitliche Substanz synthetisiert oder charakterisiert werden soll. Lediglich bei reaktionskinetischen und mechanistischen Untersuchungen führt man zuweilen Reaktionen gezielt so durch, daß mehrere

^{*)} Bei den physikalisch-chemischen Trennvorgängen (siehe z.B. Destillation, Umkristallisation, Chromatographie) handelt es sich ausschließlich um Gleichgewichte (siehe auch Fußnote S. 9).

Produkte entstehen (Konkurrenzexperimente). Aus ihren Strukturen und ihren relativen Konzentrationen kann man Hinweise auf den Reaktionsmechanismus und mögliche Zwischenprodukte erhalten. Um zu quantitativen Aussagen aus diesen Konkurrenzexperimenten zu gelangen, definiert man nach Gl. (1) als Reaktivität den Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k (Gl. (2)), als Selektivität die Differenz der Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zweier Reaktionen (Gl. (3))^{*}.

$$(1) \quad \Delta G^\ddagger = - 2.3 RT \lg k$$

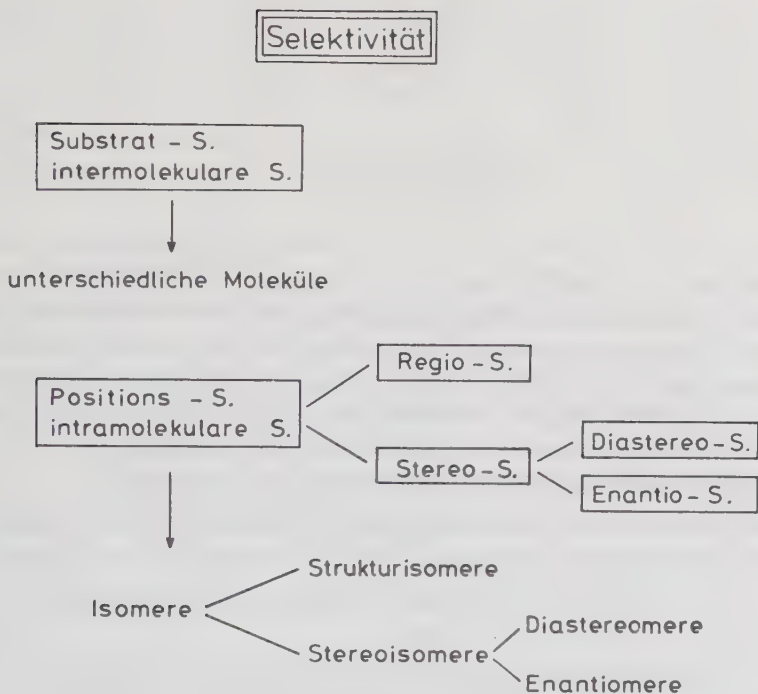
$$(2) \quad \lg k = - \frac{\Delta G^\ddagger}{2.3 RT}$$

$$(3) \quad \lg \frac{k_1}{k_2} = - \frac{\Delta \Delta G^\ddagger}{2.3 RT}$$

Eine Einteilung und Übersicht über die verschiedenen möglichen Selektivitätsmessungen läßt sich an Hand der entstehenden Produkte vornehmen (s. Übersicht, S. 3). Läßt man ein Reagenz auf zwei Substrate einwirken, so wird die Bildung der beiden Produkte durch die Substratselektivität, auch intermolekulare Selektivität genannt, gelenkt. Führt man eine chemische Reaktion an einer Substanz aus, die mehrere gleiche oder ähnliche funktionelle Gruppen, bzw. Angriffspunkte besitzt, so erhält man in der Regel ein Isomerengemisch. Hier spricht man von Positionsselektivität oder auch intramolekularer Selektivität. Diese Unterscheidung in Substrat- und Positions-Selektivität wurde bei der Untersuchung des Reaktionsmechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution erfolgreich angewandt³⁾.

Je nach Aufbau des eingesetzten Substrats und Reagenz kann das Isomerengemisch aus Strukturisomeren (Konstitutionsisomeren) und/oder aus Stereoisomeren (Konfigurations-/Konformationsisomeren) bestehen. Erhält man Strukturisomere, so spricht man von der Regioselektivität⁴⁾, erhält man Stereoisomere von der

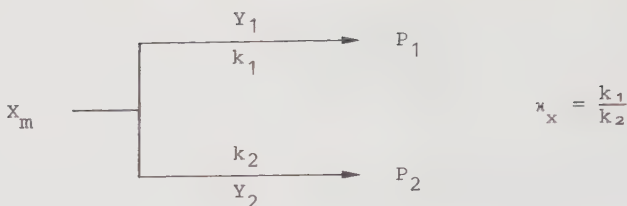
^{*}) Gl. (1) sowie die entsprechende Gleichung für die freie Reaktionsenthalpie ΔG° wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten bzw. der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten abgeleitet bzw. empirisch erschlossen (s. Lehrbücher der Physikalischen Chemie).



Stereo-Selektivität⁵⁾ der Reaktion. Desweiteren kann man je nach Art der eingesetzten Verbindungen^{*)} und der entsprechenden Produkte noch in Diastereoselektivität bzw. Enantioselektivität unterteilen⁶⁾.

In der Literatur finden sich für alle aufgeführten Arten von Selektivitätsmessungen zahlreiche Beispiele³⁻⁶⁾. Es gibt zwei Situationenen in denen eine Bestimmung der relativen Reaktionsgeschwindigkeit oder der Konkurrenzkonstanten κ_x , wie man das Verhältnis zweier Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 nennt, sinnvolle Informationen liefert.

*) Kriterien für die oben angesprochene und für weitere Unterteilungen bei Stereoselektivitätsmessungen siehe Ref. 6).



Zum einen ist dies der Fall, wenn die zu untersuchende Reaktion sehr schnell verläuft und sich damit der direkten Messung entzieht oder die Bestimmung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit zumindest schwierig macht. Zum anderen stellen Konkurrenzexperimente bei mehrstufigen Reaktionen die einzige Möglichkeit dar, um quantitative Aussagen über die Selektivität bzw. Reaktivität nach dem reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritt liegender kurzlebiger Zwischenstufen zu erhalten⁷⁾.

Die Durchführung von Konkurrenzexperimenten ist an folgende Voraussetzungen⁸⁾ geknüpft:

1. Beide Reaktionsprodukte müssen unter den Reaktionsbedingungen stabil sein;
2. die Geschwindigkeit der Reaktionen muß wesentlich kleiner als die Diffusionsgeschwindigkeit sein.

Unter diesen Voraussetzungen lassen sich Zusammenhänge zwischen Reaktivität und Selektivität durch die sogenannte "Linearen freien Enthalpie-^{*}) Beziehungen" (LFER)⁹⁾ herstellen. Hierunter versteht man empirische Beziehungen zwischen thermodynamischen bzw. kinetischen Größen, die in ihren Grundlagen noch nicht endgültig deutbar sind¹⁰⁾. Sie haben sich jedoch bei der Untersuchung vieler Reaktionsmechanismen als wertvolle Hilfsmittel erwiesen. Eine allgemeine Formulierung für LFER lautet:

$$(4) \quad \delta_x \Delta G_1 = a \cdot \delta_x \Delta G_2$$

^{*}) Bei konstantem Druck und bei Reaktionen ohne Volumenänderung unterscheiden sich Energie und Enthalpie nicht. Allgemeiner gültig und korrekt sollte man aber von "Linearer freier Enthalpie-Beziehung" sprechen.

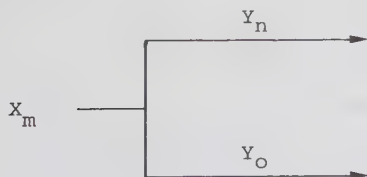
Das δ -Zeichen gibt an, daß nur die Unterschiede der freien Reaktions- bzw. Aktivierungsenthalpien verglichen werden. Aus Gl. (4) folgt, daß der Einfluß der Variablen X auf ΔG in der Reaktionsserie 1 proportional zu ihrem Einfluß in der Reaktionsserie 2 ist.

Das wohl bekannteste Beispiel für eine LFER stellt die HAMMETT-Gleichung (HR) dar¹¹⁾:

$$(5) \quad \lg \frac{k}{k_0} = \rho \cdot \sigma$$

Hierbei sind k bzw. k_0 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der substituierten bzw. unsubstituierten Verbindung, ρ ist die Reaktionskonstante und σ die Substituentenkonstante. Der Einfluß der Substituentenvariation von H bis Y auf eine Standardreaktion (in diesem Fall die Dissoziation von Benzoesäuren) ist proportional zum Substituenteneinfluß auf eine zu untersuchende Reaktion. Für verschiedene Reaktionen haben sich verschiedene Standardreaktionen als sinnvoll erwiesen, die zu unterschiedlichen Substituentenparametern geführt haben¹¹⁾ (z.B. σ^+ , σ^- , σ^0 , σ^*).

Dies ist auch wegen des unterschiedlichen Einflusses einer Vielzahl möglicher Parameter nicht überraschend. LFER's stellen die Voraussetzung für jede Diskussion zwischen Struktur und Reaktivität bzw. Selektivität dar. Da die HR eine LFER ist, kann sie in Analogie zu Gl. (4) beschrieben werden.



Variiert man Y ($Y_H = \text{const.}$) für die zu untersuchende Reaktion und die Standardreaktion in gleicher Weise, so muß für $\rho_{\text{St}} = 1.00$ (ρ_{St} = Reaktionskonstante einer Standardreaktion) Gl. (6) gelten:

$$(6) \quad \delta_Y \Delta G^\ddagger = \rho(X) \cdot \delta_Y \Delta G^{\circ(\ddagger)},$$

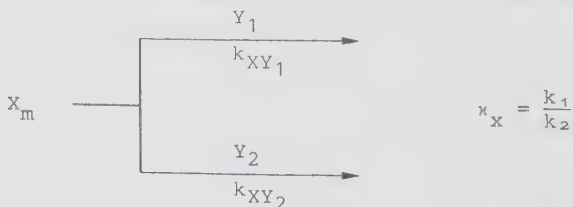
$\Delta G^{\circ(\ddagger)}$ = freie Reaktions- (Aktivierungs-) Enthalpie einer Standard-Reaktion

d.h. der Einfluß durch Variation von Y auf die zu untersuchende Reaktion ist proportional zum Einfluß auf die Standardreaktion. Der Proportionalitätsfaktor ist die Reaktionskonstante ρ für die untersuchte Reaktion.

Eine "erweiterte Selektivitätsbeziehung" stellten STOCK und BROWN bei der Untersuchung des Reaktionsmechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution auf^{3a,b}). Hierbei wurden in einem bestimmten Konkurrenzsystem (Y_n, Y_H konstant) verschiedene elektrophile Reaktionen durchgeführt (Variation von X_m). Als LFER kann diese Variation durch Gl. (7) beschrieben werden ($\sigma_H = 0$); der Proportionalitätsfaktor σ ist die Substituentenkonstante für den Substituenten Y_n .

$$(7) \quad \delta_X \Delta G_1^\ddagger = \sigma(Y) \delta_X \Delta G_2^\ddagger$$

Eine spezielle LFER stellt das Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzip (RSP) dar¹²⁾. Es beschreibt die oft beobachtete Erscheinung, daß bei Molekülen $X_1, X_2 \dots X_m$, die mit den Substraten Y_1 und Y_2 reagieren, proportional zur steigenden Reaktivität ($\lg k_X$) ihre Selektivität ($\lg \kappa_X$) abnimmt¹³⁾.



$$(8) \quad \delta \lg \frac{k_{XY_1}}{k_{XY_2}} \approx - \delta \lg k_{XY_1}$$

$$(9) \quad \lg \frac{k_{XY_1}}{k_{XY_2}} = a - b \lg k_{XY_1}$$

$$(10) \quad (b + 1) \lg k_{XY_1} = a + \lg k_{XY_2}$$

$$(11) \quad \delta_X \Delta G_{Y_1}^{\ddagger} = b \cdot \delta_X \Delta G_{Y_2}^{\ddagger}$$

Aus dem empirisch gefundenen Zusammenhang (Gl. (8)) läßt sich auch hier eine lineare freie Beziehung analog Gl. (4) bei Variation von X zwischen den Reaktionsserien ableiten (Gl. (11)).

Als Folge des positiven Vorzeichens von b in Gl. (9) gehorchen dem RSP nur LFER, bei denen Substituenten bzw. Lösungsmittelvariation einen größeren Einfluß auf die langsamere Reaktionsreihe ausüben¹³⁾.

Das RSP fordert also relativ große Änderungen der freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G^{\ddagger}$, wenn die freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G_1^{\ddagger}$, $\Delta G_2^{\ddagger}$ selbst groß sind.

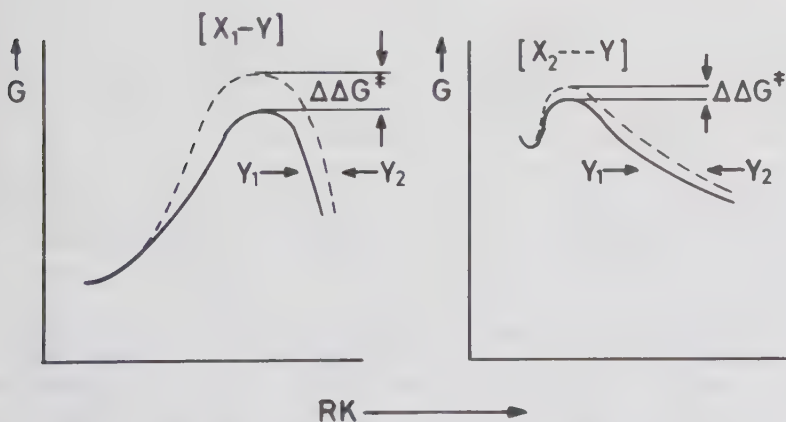


Abb. 1. Reaktionsprofile für die Umsetzungen des unreaktiveren Moleküls X_1 (a) und des reaktiveren Moleküls X_2 (b).

Das unreaktivere Molekül X_1 muß bei der Umsetzung mit Y_1 bzw. Y_2 größere freie Aktivierungsenthalpien überwinden als das reaktivere Molekül X_2 . Der Übergang von Y_1 zu Y_2 hat einen größeren Einfluß auf die Aktivierungsenthalpie des unreaktiveren Teilchens X_1 (s. Abb. 1). Dies läßt sich auf Grund des HAMMOND-Postulats¹⁴⁾ deuten, wonach die langsamere Reaktion einen

späteren Übergangszustand (ÜZ) als die schnellere durchläuft. Im "späteren" ÜZ der langsameren Reaktion ist die Wechselwirkung zwischen den reagierenden Molekülen größer als im "früheren" ÜZ der schnelleren Reaktion. Als Folge davon macht sich eine Variation in der langsameren Reaktion stärker bemerkbar als in der schnelleren Reaktion.

Die HR und ihre Analoga¹¹⁾, die erweiterte Selektivitätsbeziehung von STOCK und BROWN (SBR)^{3a,b)} und das RSP¹²⁾ lassen sich also als LFER analog zu Gl. (4) beschreiben (Gl. (6), (7), (11)). In den Abb. 2, 3 und 4 wurden die bei diesen drei Struktur-Reaktivitäts- bzw. Selektivitäts-Beziehungen miteinander korrelierten Größen schematisch aufgetragen.

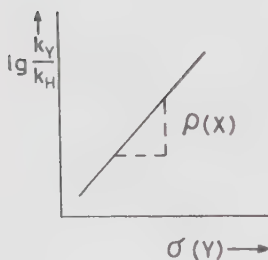


Abb. 2. Auftragung nach der HR.

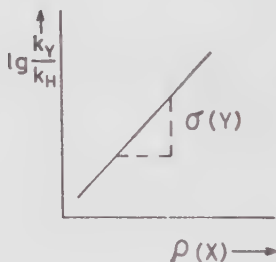


Abb. 3. Auftragung nach der SBR.

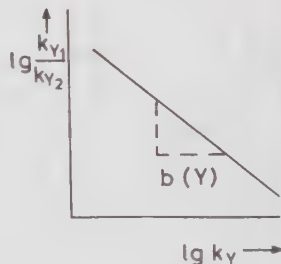


Abb. 4. Auftragung zur Überprüfung des RSP.

Bei der HR und ihren Analoga (s. Abb. 2) trägt man die relative Reaktivität ($\lg k_Y/k_H$) der zu untersuchenden Reaktion (Variation von Y, X_m und Y_H konstant) gegen die Substituentenkonstante σ ($\lg K_Y/K_H$) auf (die "relative Reaktivität" der entsprechenden Standardreaktion). Die Steigung in diesem Diagramm ist die Reaktionskonstante ρ für die untersuchte Reaktion ($\rho_{St} \equiv 1.00$). Im Falle der HR vergleicht man also relative Reaktivitäten^{*)}.

*) Fußnote s. S. 9.

Bei der SBR (Abb. 3) trägt man die relativen Selektivitäten ($\lg k_Y/k_H$) für die verschiedenen Reaktionen (Variation von X_m , Y_n und Y_H konstant) gegen die Reaktionskonstanten ρ (die "relative Selektivität" der Standardreaktionen) auf ($\lg k_Y/k_H$: gleiche Variation von X_m , anderer Substituent Y_n , Y_H konstant). Die Steigung in diesem Diagramm liefert die Substituentenkonstante σ für den entsprechenden Substituenten Y_n ($\sigma_H \equiv 0$). Die SBR vergleicht also relative Selektivitäten.

Zur Überprüfung der Gültigkeit des RSP werden die Selektivität ($\lg \kappa$) in einem konstanten Konkurrenzsystem und die Reaktivität (Y_1 oder $Y_2 + X_m$) bei Variation von X_m gegeneinander aufgetragen (Abb. 4). Der Steigung b im RSP-Diagramm kann keine analoge Bedeutung wie in den beiden oben genannten Fällen zugeordnet werden. Nur das RSP vergleicht also Reaktivitäten und Selektivitäten.

Das Versagen des RSP bei einer ganzen Reihe von Reaktionen löste Diskussionen über die Gültigkeit des HAMMOND-Postulats aus¹⁵⁾. Es konnte aber gezeigt werden, daß das Versagen des RSP nicht durch ein Versagen des HAMMOND-Postulats erklärt werden muß. Vor allem eine genaue Analyse des Substituenteneinflusses auf die Bindungsbildung und den Bindungsbruch, der dominierende Einfluß der Grenzorbinitalwechselwirkungen bei bestimmten Reaktionen, sowie die unterschiedliche Lage der isoselektiven Temperatur (s. S. 11) lieferten befriedigende Erklärungen für das Versagen des RSP¹³⁾.

Wichtige Erkenntnisse lieferte die Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte (s. Gl. (12)). Voraussetzung für die Anwendung von Gl. (12) ist eine lineare Korrelation zwischen den Aktivierungsparametern $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$.

$$(12) \quad \lg \frac{k_1}{k_2} = \frac{\Delta H_2^\ddagger - \Delta H_1^\ddagger}{2.303 \cdot R \cdot T} - \frac{\Delta S_2^\ddagger - \Delta S_1^\ddagger}{2.303 \cdot R}$$

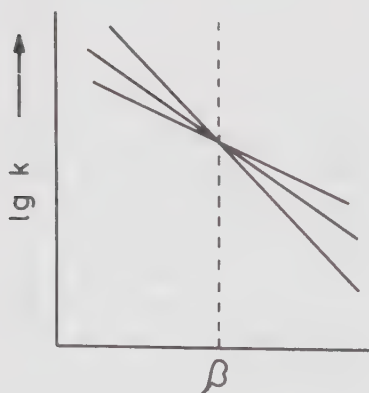
*) Bei der eigentlichen HR (Standardreaktion: Dissoziation von substituierten Benzoesäuren) vergleicht man den Substituenteneinfluß auf Gleichgewichtskonstanten. Die gleiche Betrachtungsweise wie für Gleichgewichtskonstanten gilt völlig analog auch für Geschwindigkeitskonstanten (s. auch Gl. (2) und (3), S. 2 bzw. Fußnote S. 2).

In Analogie zur isokinetischen Beziehung (IKR)¹⁰⁾ (Gl. (13)) wurde diese Bedingung in Form der isoselektiven Beziehung (ISR)¹⁶⁾ abgeleitet (Gl. (14)).

$$(13) \quad \delta \Delta H^\ddagger = \beta \cdot \delta \Delta S^\ddagger$$

$$(14) \quad \delta \Delta \Delta H^\ddagger = \beta_{is} \cdot \delta \Delta \Delta S^\ddagger$$

Das δ -Zeichen gibt an, daß nur die Unterschiede der Aktivierungsparameter (Gl. (13)) bzw. der Differenzen der Aktivierungsparameter (Gl. (14)) miteinander verglichen werden. Die bei diesen beiden Beziehungen miteinander korrelierten Größen wurden in Abb. 5 und Abb. 6 schematisch gegeneinander aufgetragen.



$1/T \longrightarrow$

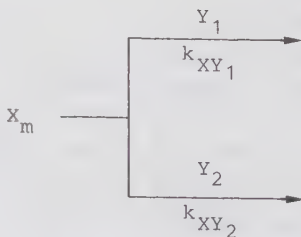
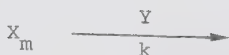
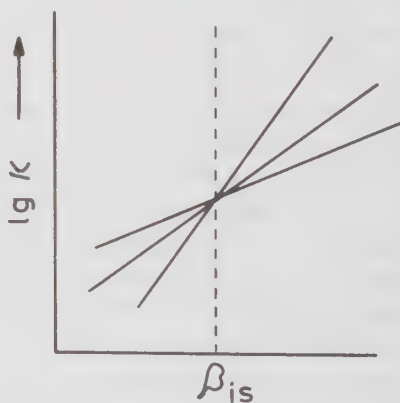


Abb. 5. Schematische Darstellung einer isokinetischen Beziehung (IKR).

Abb. 6. Schematische Darstellung einer isoselektiven Beziehung (ISR).

Während man bei der IKR¹⁷⁾ die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k diskutiert (Variation von X_m , Y konst., s. Abb. 5) wird bei der ISR die Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte ($\lg \kappa$) für ein bestimmtes Konkurrenzsystem untersucht (Variation von X_m , Y_1 , Y_2 konst., s. Abb. 6). Die IKR stellt also eine lineare Beziehung zwischen den Aktivierungsparametern $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$, die ISR eine lineare Beziehung zwischen den Differenzen der Aktivierungsparameter $\Delta\Delta H^\ddagger$ und $\Delta\Delta S^\ddagger$ dar. Die Proportionalitätsfaktoren in Gl. (13) und (14) sind die isokinetische Temperatur β bzw. die isoselektive Temperatur β_{is}^*). Beide Temperaturen liegen in den meisten Fällen weit ausserhalb des Meßbereiches.

Eine Umkehr der Reihenfolge der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionsserien bei Temperaturvariation konnte bislang nicht eindeutig experimentell nachgewiesen werden¹⁸⁾. Dagegen wurde 1976 von GIESE bei der radikalischen Halogenidbildung im Konkurrenzsystem $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ eine Umkehr der Molekülselektivität bei Temperaturvariation gefunden¹⁹⁾.

Beispiele für ISR, deren Reaktionsserien IKR zu Grunde liegen, wurden kürzlich zusammengestellt²⁰⁾. Dabei zeigten Fehlerrechnungen, daß ISR, die aus den Reaktivitätsdaten von Reaktionsserien ermittelt wurden, häufig nur eine begrenzte Gültigkeit besitzen. Der Grund hierfür liegt in den geringen Änderungen der Selektivitätsdaten in den für Reaktivitätsmessungen zur Verfügung stehenden kleinen Temperaturbereichen. Experimentell durchgeführte Bestimmungen der Konkurrenzkonstanten sind dagegen häufig über einen wesentlich größeren Temperaturbereich möglich.

*) Bei der Temperatur β hat eine Änderung des Substituenten X_m keinen Einfluß auf $\Delta G^\ddagger$ bzw. k . Wird die Temperatur β_{is} erreicht, so ist die Selektivität ($\lg \kappa$) von der Variation von X_m unabhängig.

TEIL A

SELEKTIVITÄT VON DIENEN BEI DER DIELS-ALDER-REAKTION

1. Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte verschiedener Diene im Konkurrenzsystem Maleinsäureanhydrid/p-Benzochinon

1.1. Übersicht und Problemstellung

Mit der nach ihren Entdeckern benannten DIELS-ALDER-Reaktion, einer präparativ äußerst vielseitigen Reaktion, beschäftigten sich seit ihrer ersten Veröffentlichung²¹⁾ zahlreiche Autoren in Übersichtsartikeln²²⁾ und Büchern²³⁾. Zusätzlich zu rein synthetischen^{22e)} fanden schon bald kinetische²⁴⁾ und mechanistische²⁵⁻²⁷⁾ Aspekte großes Interesse.

Die DIELS-ALDER-Reaktion läßt sich in die Klasse der Cycloadditionen²⁸⁾ einordnen. Für die meisten dieser thermisch erlaubten $[4\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen²⁹⁾ gilt ein synchroner Mechanismus als gesichert^{22f,23e)}. In einigen Ausnahmefällen ist ein zweistufiger Biradikalmechanismus wahrscheinlich³⁰⁾. Auf photochemisch ablaufende Cycloadditionen³¹⁾ soll im folgenden nicht weiter eingegangen werden.



Aus einer Vielzahl kinetischer Untersuchungen weiß man, daß DIELS-ALDER-Reaktionen exotherme, reversible³²⁾ und wenig lösungsmittelabhängige^{22f,23e,28b)} Reaktionen 2. Ordnung sind. Die gemessenen Aktivierungsenthalpien $\Delta H^\ddagger$ sind relativ klein. Die Aktivierungsentropien $\Delta S^\ddagger$ sind stark negativ, was auf einen geordneten geschwindigkeitsbestimmenden Übergangszustand schließen läßt.

Die Frage, ob ein Charge-Transfer-Komplex eine direkte Vorstufe der Cycloaddition oder nur ein Nebenschlußgleichgewicht

ist³³⁾, konnte noch nicht endgültig geklärt werden³⁴⁾. Aus der Anwendung der HR auf zahlreiche DIELS-ALDER-Reaktionen wurde geschlossen, daß der Übergangszustand von Dien und Dienophil näher bei den Reaktanden als beim Addukt liegt^{35,36)}.

Desweiteren konnte aus ersten kinetischen Daten die Gültigkeit der ALDER-Regel³⁷⁾ - hohe Reaktivität bei elektronenreichen Dienen und elektronenarmen Dienophilen ("normale DIELS-ALDER-Reaktionen") bestätigt werden. Es zeigte sich aber, daß auch elektronenarme Diene mit elektronenreichen Dienophilen reagierten. Diese Reaktionen wurden "DIELS-ALDER-Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf" genannt³⁸⁾. Für sie wurde eine Umkehr der Dienophilitätsskala nachgewiesen³⁹⁾.

Auch die Stereochemie von DIELS-ALDER-Reaktionen⁴⁰⁾ war frühzeitig untersucht und im "cis-Prinzip"⁴¹⁾ und der "ALDERschen endo-Regel"⁴¹⁾ beschrieben worden. Das cis-Prinzip mit der aus ihm folgenden hohen Stereoselektivität wird praktisch immer beobachtet. Dagegen ist die endo-Regel zwar häufig, aber keineswegs immer erfüllt. Abweichungen treten vor allem bei thermodynamisch kontrollierten Reaktionen auf^{22f)}.

Die frühere Ansicht über die Regio-Selektivität von DIELS-ALDER-Reaktionen⁴²⁾, daß von möglichen Strukturisomeren eines bevorzugt oder sogar ausschließlich entsteht, mußte im Zuge neuer Analysenmethoden bald aufgegeben werden, weil in der älteren Literatur die Zusammensetzung der Reaktionsmischung häufig aus Abbauprodukten erschlossen wurde.

Zur Untersuchung des Mechanismus von DIELS-ALDER-Reaktionen werden heute die Stereochemie der Addukte, das Abfangen von Zwischenprodukten im Falle mehrstufiger Reaktionsabläufe, die Korrelation von Struktur und Reaktivität sowie die Lösungs-mittelabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit herangezogen. Die gesammelten experimentellen Informationen erhielten einen theoretischen Hintergrund durch die Regeln von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie (WOODWARD-HOFFMANN-Regeln)²⁵⁾.

Große Schwierigkeiten aber bereitete die Interpretation vieler Selektivitätsmessungen bei Cycloadditionen⁴³⁻⁵⁷⁾. Sowohl für die Regio- und Stereoselektivität⁴³⁻⁴⁵⁾, vor allem aber

für die Substratselektivität⁴⁶⁻⁵⁵⁾ von DIELS-ALDER-Reaktionen wurde häufig eine proportionale Zunahme zwischen Reaktivität und Selektivität gefunden. Die Gültigkeit des RSP bei DIELS-ALDER-Reaktionen wurde aber ebenfalls beobachtet⁵⁶⁾.

Auch für eine Reihe der ebenfalls zu den $[4\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen zählenden 1,3-dipolaren Additionen stellt man vielfach eine Zunahme der Selektivität mit steigender Reaktivität fest⁵⁷⁾. Das Versagen des RSP bei diesen Reaktionen blieb lange Zeit völlig unerklärlich. Erst ein Reaktivitäts- und Selektivitätsmodell auf der Basis der Grenzorbitalbetrachtungen von FUKUI^{58,59)} erlaubte in den letzten Jahren Erklärungen für dieses überraschende Verhalten^{60,61)}.

In dieser Arbeit sollte aus der Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte das Vorliegen einer isoselektiven Beziehung überprüft werden. Wenn DIELS-ALDER-Reaktionen mit "normalem" und "inversen" Elektronenbedarf nach dem gleichen Mechanismus ablaufen, sollten sie einer gemeinsamen isoselektiven Beziehung gehorchen. Desweiteren konnte auf Grund der relativ niedrigen Aktivierungsenthalpien (s. S. 12) und des relativ frühen Übergangszustandes (s. S. 12) eine niedrige isoselektive Temperatur erwartet werden¹³⁾. Als Modellsystem für die Untersuchungen der Substratselektivität verschiedener Diene boten sich Maleinsäureanhydrid und p-Benzochinon an^{*)}. Diese beiden Dienophile⁶²⁾ waren schon früher wegen ihrer großen Anwendungsbreite (hohe Reaktivität und gute Ausbeute) zur maßanalytischen Konzentrationsbestimmung von Dienen herangezogen worden (Dienometrie)⁶³⁾. Aus diesem Grunde waren auch generelle Vorschriften für die Darstellung ihrer Addukte in der Literatur vorhanden⁶⁴⁾. Ausschlaggebend für die Wahl des Konkurrenzsystems war weiterhin die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für eine große Zahl von Dienen mit

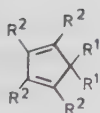
*) Vorversuche mit einigen anderen Dienophilen, z.B. Tetracyanäthylen, deuteten auf eine geringe Thermostabilität der entsprechenden Addukte unter gaschromatographischen Bedingungen hin (Retro-DIELS-ALDER-Reaktion).

Maleinsäureanhydrid bekannt war^{22f)}, und daß die sterischen Effekte in den Reaktionen der Diene mit Maleinsäureanhydrid und p-Benzochinon gleich groß sein sollten. Aus den kinetischen Daten⁶⁵⁾ ließ sich eine Konkurrenzkonstante für Cyclopentadien im Konkurrenzsystem Maleinsäureanhydrid/p-Benzochinon in der Größenordnung von 6 berechnen.

1.2. Synthesen und Syntheseveruche

1.2.1. Synthese der Diene

Als Diene wurden substituierte Cyclopentadiene (**1a-c**), Cyclohexadien (**2**), substituierte Butadiene (**3a-e**) und in 9- bzw. 10-Stellung substituierte Anthracene (**4a-c**) eingesetzt.



1

- a : $R^1 = R^2 = H$
 b : $R^1 = H, R^2 = Cl$
 c : $R^1 = R^2 = Cl$



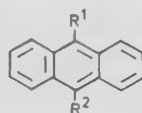
2



3



3e



4

- a : $R^1 = R^2 = H$
 b : $R^1 = CH_3, R^2 = H$
 c : $R^1 = R^2 = CH_3$

- a : $R = OCH_3$
 b : $R = H$
 c : $R = CO_2CH_3$
 d : $R = Cl$

Cyclopentadien (**1a**) war durch Cracken von Dicyclopentadien leicht zugänglich. 1,2,3,4-Tetrachlorcyclopentadien (**1b**) wurde aus Hexachlorcyclopentadien durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig dargestellt. Butadien-1-carbonsäure wurde zunächst

nach der alten Vorschrift von ALDER, später nach einer optimierten Vorschrift aus Acrolein und Malonsäure erhalten. Der Butadien-1-carbonsäuremethylester (3c) war durch Veresterung der Säure mit Diazomethan zugänglich. 1-Chlorbutadien (3d) wurde durch HCl-Abspaltung aus 1,4-Dichlorbuten gewonnen.

Hexachlorcyclopentadien (1c), Cyclohexadien (2), 1-Methoxybutadien (3a), Butadien (3b), 2,3-Dimethylbutadien (3e), Anthracen (4a), 9-Methylantracen (4b) und 9,10-Dimethylantracen (4c) waren käuflich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

1.2.2. Synthese der Addukte

Die Addukte der Diene 1-4 mit Maleinsäureanhydrid (5) und p-Benzochinon (6) 7-14 (s. Abb. 7, S. 18) waren bis auf zwei Ausnahmen literaturbekannt und wurden nach den entsprechenden Vorschriften synthetisiert und spektroskopisch charakterisiert (s. Exp. Teil). Die Synthese des Adduktes 11c aus Butadiencarbonsäuremethylester und Maleinsäureanhydrid wurde in Analogie zum entsprechenden p-Benzochinon-Produkt durchgeführt. Die Synthese des Adduktes 12d aus 1-Chlorbutadien und p-Benzochinon gelang trotz Variation der Reaktionsbedingungen in verschiedenen Ansätzen nicht. Die physikalischen Daten aller dargestellten Maleinsäureanhydrid - bzw. p-Benzochinonaddukte finden sich auf S. 17.

Addukt	Schmp. [$^{\circ}\text{C}$]	Lit. Schmp. [$^{\circ}\text{C}$]	Lit.
7a	160 - 161	164 - 165	21)
7b	181 - 185	185 - 190	153,154)
7c	231 - 233	238	162,163)
9	143 - 144	147	21)
11a	94 - 95	97, 105	159,160)
11b	102 - 104	103 - 104	21)
11c	-	-	-
11d	134 - 136	130 - 131	168)
11e	77 - 78	78	166)
13a	254 - 257	262 - 263 258 - 259	169,170)
13b	260 - 262	264 - 266	171)
13c	319 - 321	325 - 330 331 - 333	172,173)
8a	76 - 77	77 - 78	156)
8b	168 - 169	168 - 173 167 - 168	153,154)
8c	170 - 173	188 190 - 195	164,165)
10	95 - 96	98	157)
12a	77 - 78	79 - 79.5	161)
12b	53 - 56	58	157)
12c	103 - 106	103 - 104	158)
12e	115 - 116	116	167)
14a	205 - 206	207 - 210	170)

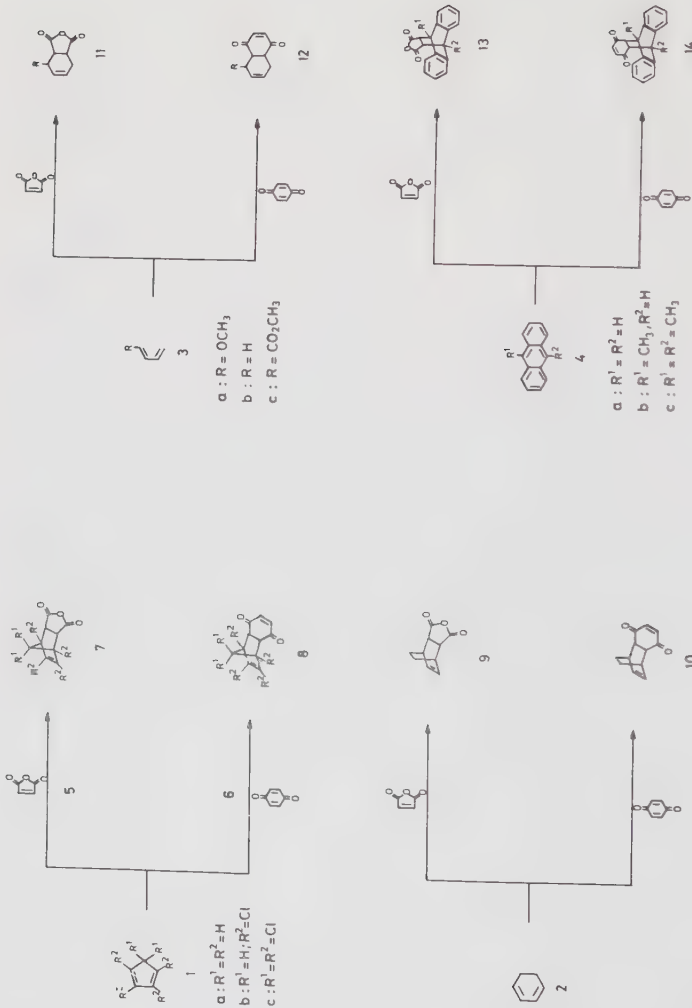
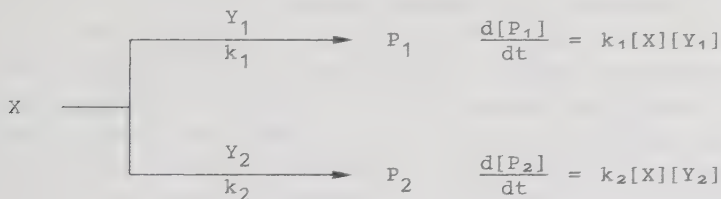


Abb. 7. Formelschema der Diene und ihrer Maleinsäure-anhydrid- und p-Benzochinon-Addukte.

1.3. Kinetische Meßmethoden und Meßergebnisse

Konkurrenzkonstanten κ sind Quotienten zweier Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (s. S. 3/4). Für Aussagen über die Substratselektivität läßt sich ableiten⁶⁶⁾:



Werden Y_1 und Y_2 im großen Überschuß angewendet, so gilt für die Bildung der Produkte Gl. (15) (Auswertung nach pseudo-1.-Ordnung):

$$[\text{Y}_1] = [\text{Y}_1]_0 = \text{const.}$$

$$[\text{Y}_2] = [\text{Y}_2]_0 = \text{const.}$$

$[\text{Y}_1]_0, [\text{Y}_2]_0$: Anfangskonzentrationen von Y_1, Y_2

$$(15) \quad \frac{d[\text{P}_1]}{d[\text{P}_2]} = \frac{k_1}{k_2} \frac{[\text{Y}_1]_0}{[\text{Y}_2]_0}$$

$[\text{P}_1], [\text{P}_2]$: Konzentrationen der Addukte

und für das zu jedem beliebigen Zeitpunkt vorliegende Produktverhältnis Gl. (16):

$$(16) \quad \frac{[\text{P}_1]}{[\text{P}_2]} = \frac{k_1}{k_2} \frac{[\text{Y}_1]_0}{[\text{Y}_2]_0}$$

$$(17) \quad \kappa = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{Y}_2]_0 [\text{P}_1]}{[\text{Y}_1]_0 [\text{P}_2]}$$

Voraussetzung für die Gültigkeit der Gl. (14) - (16) sind die beiden auf S. 4 genannten Bedingungen über die Durchführung von Konkurrenzexperimenten.

1.3.1. Gaschromatographische Messungen

1.3.1.1. Beschreibung der Arbeitstechnik

Zur Bestimmung der Konkurrenzkonstanten k wurden die beiden Dienophile in Dioxan gelöst, in einem thermostatisierten Ölbad auf die gewünschte Temperatur gebracht und das jeweilige Dien zugegeben. Dioxan wurde trotz seines relativ kleinen Flüssigkeitsbereiches (Schmp. $+10^{\circ}\text{C}$, Sdp. $+101^{\circ}\text{C}$) als Lösungsmittel verwandt, weil eine Reihe von Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Diene in Dioxan gemessen worden war^{22f}). Das Verhältnis der Dienophile war so bemessen, daß die beiden Addukte in ähnlicher Konzentration entstanden. Hiermit sollten Fehler, die bei der Auswertung eines Gaschromatogramms mit zwei sehr unterschiedlichen Flächen entstehen, vermieden werden.

Die Konzentration der jeweiligen DIELS-ALDER-Produkte ließ sich gaschromatographisch bestimmen. Zur Vermeidung größerer systematischer Fehler wurde mit Hilfe der separat hergestellten Addukte jeweils ein Eichfaktor F (s. S. 21) bestimmt.

Wegen möglicher Retro-DIELS-ALDER-Reaktionen in Metallinjektoren wurde bei allen gaschromatographischen Messungen ein Glaseinsatz im Injektorblock verwendet.

Die Konkurrenzkonstanten k der Diene wurden bei vier Temperaturen bestimmt. Aus ihrer Temperaturabhängigkeit ließen sich die Differenzen der Aktivierungsparameter $\Delta\Delta H^{\ddagger}$ und $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ bestimmen (s. Gl. (12), S. 9).

1.3.1.2. Auswertung der Meßergebnisse

Um die Konkurrenzkinetiken nach pseudo-1.-Ordnung auswerten zu können, wurden die Diene im Verhältnis von mindestens 1:10 zum jeweils reaktiveren Dienophil eingesetzt. Das Flächenverhältnis der beiden Addukte ließ sich gaschromatographisch bestimmen. Zur Bestimmung des gaschromatographischen Eichfaktors F wurde der aus der molaren Einwaage errechnete Wert für das Verhältnis der beiden Addukte mit dem planimetrisch erhaltenen Flächenverhältnis verglichen (s. Gl. (18)).

$$(18) \quad \frac{[P_2]}{[P_2]_{\text{ber}}} = F \cdot \frac{[P_2]}{[P_2]_{\text{gef}}}$$

Mit dem so erhaltenen Eichfaktor wurden alle aus den Konkurrenzexperimenten erhaltenen Werte multipliziert. Die Konkurrenzkonstante κ läßt sich nach G. (17) aus den Einwaagen $[Y_1]_0$, $[Y_2]_0$ und dem Produktverhältnis P_1/P_2 rechnerisch ermitteln. Außerdem erhält man sie aus der Steigung einer Geraden (s. Gl. (16)), die beim Auftragen der verschiedenen eingesetzten Konzentrationsverhältnisse der Dienophile gegen die jeweils ermittelten Produktverhältnisse resultiert (Abb. 8).

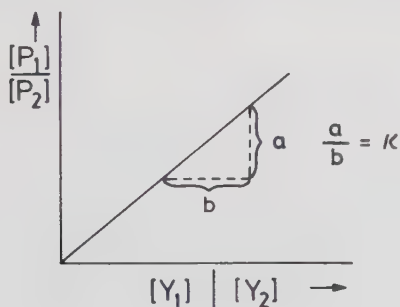


Abb. 8. Graphische Ermittlung der Konkurrenzkonstante.

1.3.2. ^1H -NMR-spektroskopische Messungen

1.3.2.1. Beschreibung der Arbeitstechnik

Die Konzentration der thermolabileren DIELS-ALDER-Addukte ließ sich anhand der ^1H -NMR-Spektren im Gemisch quantitativ nebeneinander bestimmen. Die Konkurrenzexperimente wurden genauso durchgeführt, wie sie in 1.3.1.1 für die gaschromatographischen Messungen beschrieben sind. Für direkte ^1H -NMR-Messungen war die Konzentration der Addukte zu klein, so daß die Reaktionslösung aufgearbeitet werden mußte. Geling eine Trennung der

^1H -NMR-Signale in CDCl_3 nicht, so wurden die Spektren in weiteren Lösungsmitteln aufgenommen^{67,68}).

In einem Fall wurde für die beiden extremen Temperaturen (25 und 101 °C) die Konzentrationsabhängigkeit der Konkurrenzkonstanten untersucht. Wegen der relativ guten Korrelation der Meßwerte wurde bei den übrigen Dienen auf eine Konzentrationsabhängigkeitsbestimmung der Konkurrenzkonstanten verzichtet.

Die erhaltenen ^1H -NMR-Spektren wurden im gewünschten Protonenbereich gedehnt und verstärkt, so daß die Signale planimetrisch gut vermessen werden konnten. Um sicher zu gehen, daß auch die richtigen Signale vermessen wurden, gab man zu einer Probe nacheinander die jeweiligen Addukte, die beiden Dienophile und Lösungsmittel und verglich die erhaltenen Spektren.

1.3.2.2. Auswertung der Meßergebnisse

Das Flächenverhältnis der Addukte wurde aus der Integration der gedehnten und verstärkten ^1H -NMR-Spektren planimetrisch ermittelt. Wie bei der gaschromatographischen Auswertung ließen sich die Konkurrenzkonstanten unter den Reaktionsbedingungen pseudo-1.-Ordnung nach Gl. (17) aus den Einwaagen der Dienophile und dem Verhältnis der gebildeten DIELS-ALDER-Addukte berechnen. Bei der Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit erhielt man die Konkurrenzkonstante graphisch durch Auftragen der erhaltenen Adduktverhältnisse gegen die verschiedenen Konzentrationsverhältnisse der Dienophile (s. Abb. 8). Zwei Blindversuche mit den eingewogenen unabhängig synthetisierten Addukten in Gegenwart der entsprechenden Mengen Maleinsäureanhydrid und p-Benzochinon hatten zuvor gezeigt, daß innerhalb der Fehlergrenze (s. Abschn. 1.5) reproduzierbare Ergebnisse erhalten wurden.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Konkurrenzkonstanten ließen sich die Differenzen der Aktivierungsparameter berechnen.

1.4. Meßergebnisse

In Tab. 1 (S. 24) sind die Konkurrenzkonstanten für die insgesamt 7 untersuchten Diene im Temperaturbereich von 25 °C (Raumtemperatur) bis 101 °C (Sdp. des Dioxans) angegeben. Die Konkurrenzkonstanten der gaschromatographisch untersuchten Addukte der Diene **1a-c**, **2** und **3b** wurden mit dem Eichfaktor F korrigiert. Für die Werte der ¹H-NMR-spektroskopisch untersuchten Addukte der Diene **3a** und **3c** war nach Auswertung der entsprechenden Blindversuche keine Korrektur nötig.

Für Cyclopentadien stimmt der aus Konkurrenzmessungen erhaltene Wert für κ bei 25 °C von 6.6 im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem aus kinetischen Daten bei 30 °C berechneten Wert von ungefähr 6 gut überein.

In Tab. 2 (S. 24) sind die Unterschiede der Aktivierungsenthalpien $\Delta\Delta H^\ddagger$ bzw. der Aktivierungsentropien $\Delta\Delta S^\ddagger$ angegeben. Diese wurden aus der Temperaturabhängigkeit von κ (s. Gl. (19), S. 25) mit Hilfe des programmierbaren Taschenrechners HP-65 der Fa. Hewlett-Packard in Verbindung mit einem speziellen Programm ("Ausgleichsgerade $y_i = ax_i + b$ ") berechnet. Die Standardabweichung σ von $\Delta\Delta H^\ddagger$ bzw. $\Delta\Delta S^\ddagger$ wurde mit Hilfe eines weiteren Programms "Fehlerrechnung zur Ausgleichsgerade $y_i = ax_i + b$ " erhalten.

Tab. 1. Temperaturabhängigkeit der Konkurrenzkonstanten der Diene **1-3** im Konkurrenzsystem Maleinsäureanhydrid/p-Benzochinon.

Dien	25 °C		40 °C		70 °C		101 °C	
	κ	$\lg \kappa$	κ	$\lg \kappa$	κ	$\lg \kappa$	κ	$\lg \kappa$
1a	6.6	0.82*	5.5	0.74	5.9	0.77	4.4	0.64*
2	5.5	0.74*	5.0	0.69	4.8	0.68	3.9	0.59
3b	3.5	0.54	3.4	0.53	2.9	0.47	2.7	0.44
3c	2.2	0.33	2.0	0.30	2.1	0.32	2.1	0.32
3a	1.8	0.26*	1.8	0.24	1.7	0.22	1.9	0.27*
1b	0.18	-0.74*	0.26	-0.59*	0.30	-0.52*	0.29	-0.53
1c	0.10	-1.00	0.19	-0.72	0.19	-0.72	0.23	-0.64

* Mittelwerte aus mindestens 2 unabhängig voneinander durchgeführten Konkurrenzexperimenten.

Tab. 2. Differenzen der Aktivierungsparameter.

Dien	$\Delta\Delta H^\ddagger \pm \sigma$		$\Delta\Delta S^\ddagger \pm \sigma$	
	[kcal/mol]	[kJ/mol]	[e.u.]	[J/mol·K]
1a	1.1 ± 0.24	4.7 ± 1.00	0 ± 0.71	0 ± 2.99
2	0.9 ± 0.18	3.6 ± 0.77	-0.4 ± 0.57	-1.9 ± 2.40
3b	0.7 ± 0.08	3.0 ± 0.33	-0.1 ± 0.24	-0.4 ± 1.02
3a	0 ± 0.24	0.2 ± 0.99	-1.2 ± 0.72	-5.2 ± 3.02
3c	0 ± 0.14	0 ± 0.57	-1.5 ± 0.41	-6.1 ± 1.72
1b	-1.2 ± 0.34	-5.1 ± 1.41	-0.9 ± 1.01	-3.9 ± 4.24
1c	-1.9 ± 0.57	-8.1 ± 2.40	-2.3 ± 1.69	-9.7 ± 7.09

1.5. Fehlerbetrachtung

Bei den durchgeführten konkurrenzkinetischen Messungen ist zwischen statistischen und systematischen Fehlern zu unterscheiden. Der statistische Fehler ist leicht aus den Meßdaten zugänglich und wird in Form der Standardabweichung σ angegeben. Der systematische Fehler ist schwerer zu erkennen und ist im wesentlichen durch die angewandte experimentelle Technik bedingt.

Bei der gaschromatographischen Konzentrationsbestimmung müssen der Gesamtfehler des Gaschromatographen und der Fehler bei der Auswertung (Integrator, Planimeter) berücksichtigt werden. Eine optimale Genauigkeit von $\pm 0.4\%$ ist nur dann zu erreichen, wenn alle apparativen Parameter innerhalb enger Grenzen konstant gehalten werden können⁶⁹⁾. Daher wurde ein Erfahrungswert für den systematischen Fehler von etwa 5 - 10 % angenommen.

Für die Konzentrationsbestimmung mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie findet man in der Literatur eine Genauigkeit von $\pm 2\%$ ⁷⁰⁾. Bedingt durch die Aufarbeitung der Reaktionsmischung und die geringe Stabilität der entsprechenden Addukte muß aber auch hier mit einem systematischen Fehler von ca. 10 % gerechnet werden.

1.6. Diskussion und Interpretation

1.6.1. Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte

Die Auftragung von $\lg k_{\text{MA}}/k_{\text{BC}}$ (MA: Maleinsäureanhydrid, BC: p-Benzochinon) gegen $1/T$ liefert nach Gl. 19 für jedes Dien eine Gerade (s. Abb. 9, S. 26), deren Steigung den Unterschied der Aktivierungsenthalpien $\Delta H^\ddagger$ und deren Achsenabschnitt den Unterschied der Aktivierungsentropien $\Delta S^\ddagger$ liefert.

$$(19) \quad \lg \frac{k_{\text{MA}}}{k_{\text{BC}}} = \frac{\Delta H_{\text{BC}}^\ddagger - \Delta H_{\text{MA}}^\ddagger}{2.303 RT} - \frac{\Delta S_{\text{BC}}^\ddagger - \Delta S_{\text{MA}}^\ddagger}{2.303 R}$$

Die 7 Geraden in Abb. 9 schneiden sich innerhalb der Fehler-

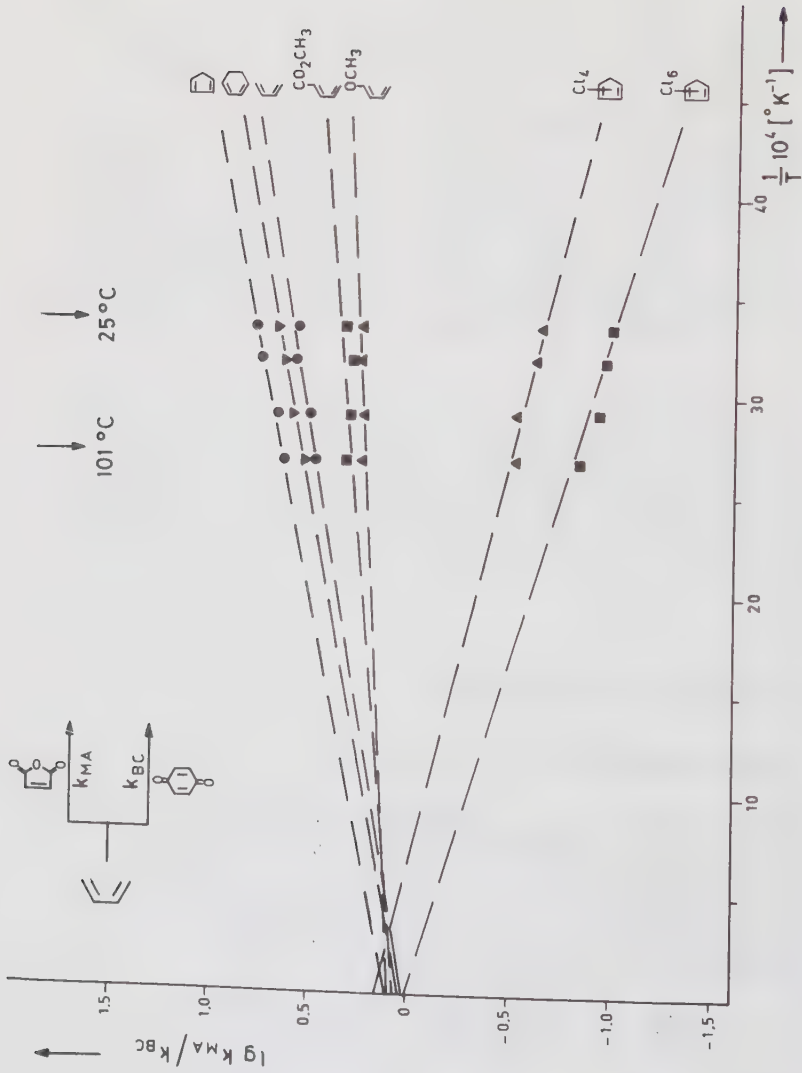


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte von 7 Dienen im Konkurrenzsystem Maleinsäureanhydrid/p-Benzochinon (Lösungsmittel Dioxan).

grenze in einem Punkt der Ordinate ($\lg \kappa = 0$, $1/T = 0$). Tab. 2 gibt die aus den Steigungen und den entsprechenden Achsenabschnitten erhaltenen $\Delta\Delta H^\ddagger$ - und $\Delta\Delta S^\ddagger$ -Werte an. Danach sind im Konkurrenzsystem MA/BC die Differenzen der Aktivierungsentropien $\Delta\Delta S^\ddagger = \Delta S^\ddagger_{BC} - \Delta S^\ddagger_{MA}$ sehr klein, ja näherungsweise 0. Dies ist auch wegen der sehr ähnlichen Aktivierungsentropien $\Delta S^\ddagger$ nicht verwunderlich^{65,71)} (s. Tab. 3).

Tab. 3. Aktivierungsentropien $\Delta S^\ddagger$ für einige DIELS-ALDER-Reaktionen (Lösungsmittel Dioxan).

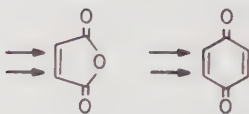
Dien	Dienophil	$\Delta S^\ddagger$ [e.u.]	$[\frac{J}{mol \cdot K}]$
1a	5	- 36 ^{a)}	- 151
2	5	- 35 ^{b)}	- 147
1c	5	- 39 ^{b)}	- 163
1a	6	- 37 ^{a)}	- 155

a) Ref. 65) (20 °C)

b) Ref. 71) (30 °C)

Die Differenzen der Aktivierungsenthalpien $\Delta\Delta H^\ddagger = \Delta H^\ddagger_{BC} - \Delta H^\ddagger_{MA}$ sind für die Diene Cyclopentadien (**1a**), Cyclohexadien (**2**) und Butadien (**3b**) positiv, für die Diene 1-Methoxybutadien (**3a**), und Butadiencarbonsäuremethylester (**3c**) annähernd 0 und für die poly- bzw. perchlorierten Diene **1b** und **1c** negativ. Für die Diene **1a**, **2** und **3b** ist die Aktivierungsenthalpie für die Reaktion mit BC ($\Delta H^\ddagger_{BC}$) also größer als die Aktivierungsenthalpie für die Reaktion mit MA ($\Delta H^\ddagger_{MA}$).

Dieses Ergebnis steht in vollem Einklang mit den kinetischen und mechanistischen Vorstellungen thermisch erlaubter $[4\pi + 2\pi]$ -Cycloadditionen. Für "normale" DIELS-ALDER-Reaktionen (s. S. 13) ist die Reaktivität eines elektronenreichen Diens um so größer ($\Delta H^\ddagger$ um so kleiner bei gleichem $\Delta S^\ddagger$), je elektronenärmer das Dienophil ist³⁷⁾. Von den beiden verwandten Dienophilen ist das MA wegen des starken Elektronenzuges des elektronegativen Sauerstoffs das elektronenärmere Dienophil.



Für das Tetrachlor- bzw. Hexachlorcyclopentadien - sehr elektronenarme Diene durch stark elektronenziehende Substituenten - findet man für $\Delta\Delta H^\ddagger$ ein negatives Vorzeichen. Bei diesen Dienen ist die Aktivierungsenthalpie für die Reaktion mit dem elektronenreicheren Dienophil BC ($\Delta H_{BC}^\ddagger$) kleiner als für die Reaktion mit dem elektronenärmeren MA ("inverse DIELS-ALDER-Reaktion").

Die $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Werte für die Diene werden in der in Tab. 2 angegebenen Reihenfolge immer kleiner. Für Cyclopentadien ist $\Delta\Delta H^\ddagger$ am größten. Für Cyclohexadien und Butadien sind die Werte im Rahmen der Meßgenauigkeit noch deutlich positiv. Bei den substituierten Butadienen nehmen die $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Werte stark ab. Für 1-Methoxybutadien (3a) und 1-Butadiencarbonsäuremethylester (3c) ist der $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Wert Null. Überraschend ist dies im Fall des 1-Methoxybutadiens (3a), welches als reaktives elektronenreiches Dien bei der normalen DIELS-ALDER-Reaktion stark bevorzugt mit dem elektronenärmeren MA reagieren sollte. Daher würde man einen positiven $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Wert erwarten.

Eine Möglichkeit zur Erklärung, die Überkompensation des +M-Effekts durch den -I-Effekt der Methoxygruppe, wurde bei der Umsetzung substituiertes N-Phenylmaleinimide mit in 9-Stellung substituierten Anthracenen angeführt⁵⁶⁾. Eine OCH_3 -Gruppe im Dien verringerte die Reaktionsgeschwindigkeit, während sie im Dienophil die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht.

Wegen der bei den ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmten Addukten nötigen Aufarbeitung (die gaschromatographisch bestimmten Addukte konnten direkt aus der Reaktionsmischung analysiert werden) und der im Vergleich zu anderen Dienen geringeren Stabilität der Addukte des 1-Methoxybutadiens (3a) kann für dieses Dien ein größerer systematischer Fehler nicht ganz ausgeschlossen werden.

Insgesamt aber weisen die Messungen für die untersuchten Diene im Konkurrenzsystem MA/BC auf eine gemeinsame isoselektive Beziehung für normale und inverse DIELS-ALDER-Reaktionen hin. Ein gleicher Mechanismus dieser beiden Reaktionstypen wurde schon früher bei der Bestimmung der Aktivierungsparameter^{22f)} vermutet.

In Abb. 9 wurden $\lg \kappa$ und die reziproke Temperatur gegeneinander aufgetragen. Diese beiden Variablen sind voneinander unabhängig und daher ist diese Auswertung statistisch korrekt^{18,20)}.

Eine weitere Möglichkeit zur Überprüfung des ISR besteht in der Korrelation der bei zwei sich deutlich unterscheidenden Temperaturen gemessenen Konkurrenzkonstanten¹⁸⁾. Diese Auftragung wurde in Abb. 10 vorgenommen. Hier wurden die Logarithmen der Konkurrenzkonstanten κ für die Diene im Konkurrenzsystem MA/BC bei 25 °C und 101 °C aufgetragen (S. 31).

Die Korrelation der Meßwerte ist zufriedenstellend. Auch diese Auftragung weist auf eine gemeinsame ISR aller untersuchten Diene hin.

Trotz der relativ kleinen Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ und des daraus folgenden frühen Übergangszustandes fällt bei den untersuchten DIELS-ALDER-Reaktionen die isokinetische Temperatur β_{is} nicht in den Meßbereich. Schreibt man die als Gl. (14) angegebene ISR in Form einer Geradengleichung (Gl. (20)),

$$(20) \quad \Delta \Delta H^\ddagger = \beta_{is} \cdot \Delta \Delta S^\ddagger + C$$

so erkennt man, daß bei endlichen $\Delta \Delta H^\ddagger$ -Werten und $\Delta \Delta S^\ddagger$ ungefähr 0 die isoselektive Temperatur β_{is} unendlich wird. Diese rein formale Aussage kann aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß eine generelle Antwort auf die Frage, für welche Reaktionsserien die isoselektive Temperatur in den Meßbereich fällt, nach wie vor offen bleibt.

Unbefriedigend an der Auftragung in Abb. 9 bleibt, daß auch alle anderen völlig unterschiedlichen Reaktionen, für die im reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Differenzen $\Delta \Delta S^\ddagger = 0$ sind (isoentropische Reaktionsserien) in dieses Schema

hineinpassen würden, obwohl sie mit der isoselektiven Beziehung der untersuchten DIELS-ALDER-Reaktionen nichts zu tun haben.

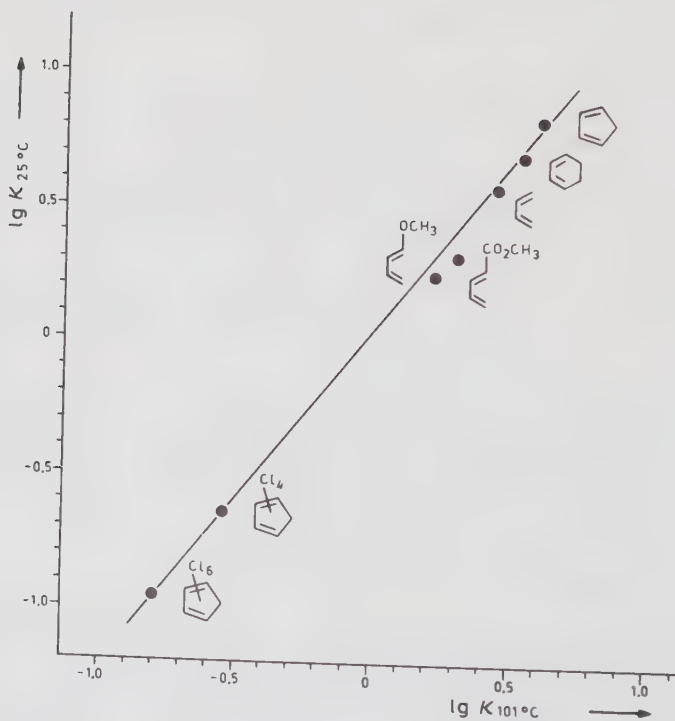


Abb. 10. Überprüfung der ISR durch Auftragen der Logarithmen der Konkurrenzkonstanten bei 25 und 101 °C.

1.6.2. Überprüfung des Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzips

Im Gegensatz zur Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte war die Überprüfung des RSP schon Gegenstand verschiedener Untersuchungen^{44-46,48,52,54-56}). Sowohl für die Substratselektivität von Dien^{46,48,52,54,56}) als auch die einiger Dienophile^{45,47,51}) stellte man eine proportionale Zunahme von Reaktivität und Selektivität fest. In Abb. 11 wurden die Selektivitätswerte im Konkurrenzsystem MA/BC gegen die Reaktivitätswerte der Diene (Reaktion mit MA)^{22f}) aufgetragen.

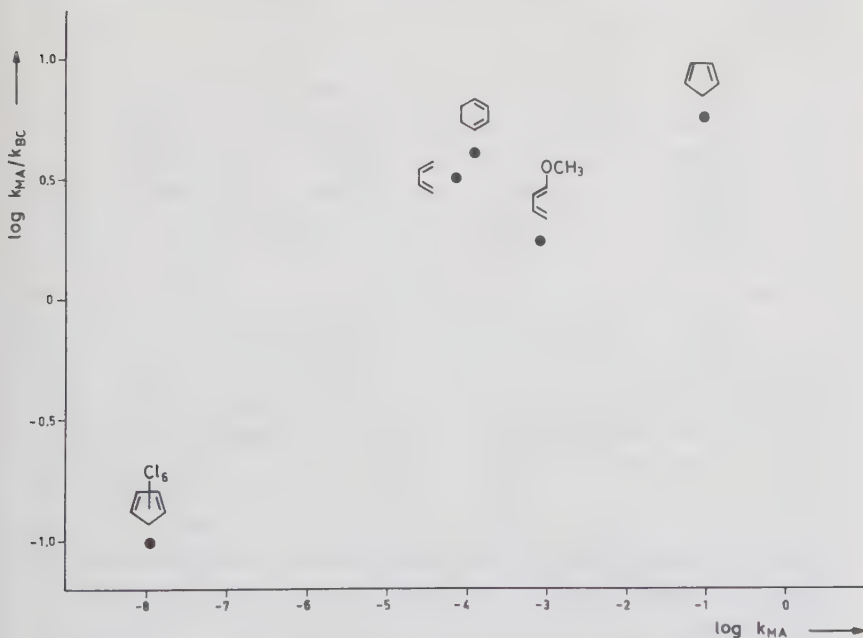
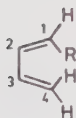


Abb. 11. Diagramm zur Überprüfung des RSP bei der Reaktion einiger Diene im Konkurrenzsystem MA/BC.

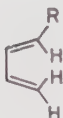
Die Gründe für die relativ große Streuung der Werte sind unterschiedlicher Natur. Sicherlich würde eine größere Zahl von Meßpunkten ein übersichtlicheres Bild vermitteln. Aber auch dann wäre es überraschend, wenn eine wesentlich bessere Korrelation erzielt worden wäre. Die Streuung hängt mit dem unterschiedlichen Einfluß verschiedener Parameter auf die Reak-

tivitätsdaten zusammen.

Schwierigkeiten bei der Korrelation der Reaktivität des Cyclopentadiens gab es schon bei früheren Untersuchungen⁶¹⁾. Sie wurden mit der strengen cisoiden Fixierung des Diens bei DIELS-ALDER-Reaktionen erklärt. Auch im Konkurrenzsystem Tetracyanäthylen/Maleinsäureanhydrid gab es eine größere Abweichung für Cyclopentadien als für andere Diene⁴⁸⁾. Die Reaktivitätsdaten der offenkettigen Systeme werden zum einen durch das Konformerengleichgewicht (Rotation um die C₂-C₃-Bindung) zum anderen durch die *cis,trans*-Isomerie am C₁-Atom beeinflusst⁷²⁾.



cis-s-cis



trans-s-cis



cis-s-trans



trans-s-trans

Von den Konformeren reagiert ausschließlich die *s-cis*-Form bei der DIELS-ALDER-Reaktion. Das Konformerengleichgewicht liegt bei offenkettigen Dienen in den meisten Fällen weit auf der Seite der *s-trans*-Form. Die Reaktionsgeschwindigkeit der 1-*cis*-Diene ist entschieden kleiner als die der 1-*trans*-Diene. Die unterschiedliche Lage des Konformerengleichgewichtes beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante *k*. Im Konkurrenzexperiment sind diese beiden Einflüsse für die jeweilige Reaktion des Diens mit den Dienophilen MA und BC gleich.

Bei der Umsetzung substituierter N-Phenylmaleinimide mit in 9-Stellung substituierten Anthracenen wurde bei 25 °C die Gültigkeit des RSP gefunden⁵⁶⁾. Wie auch in späteren Untersuchungen der DIELS-ALDER-Reaktion wurde Gültigkeit bzw. Nichtgültigkeit des RSP über die unterschiedliche Lage des Übergangszustandes auf der Reaktionskoordinate gedeutet^{52,53,55)}. Nach dieser Betrachtungsweise sollen DIELS-ALDER-Reakti-

onen wegen der starken Entropieabnahme prinzipiell exotherm ablaufende Reaktionen mit frühen Übergangszuständen sein. Neben den immer vorhandenen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen (Grenz-orbitalwechselwirkungen), die den Übergangszustand stabilisieren, sollen in manchen Fällen auch die 1,2- bzw. 1,4-Lokalisierungsenergien der Dienophile bzw. Diene die Reaktivität bei DIELS-ALDER-Reaktionen beeinflussen.

Demzufolge sollte das RSP bei DIELS-ALDER-Reaktionen mit früheren "lokalisierten Übergangszuständen" und weit vorgeschrittener Bindungsbildung erfüllt sein. Hier würde die relative Reaktivität von den Lokalisierungsenergien abhängen, deren relativer Beitrag zur freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ gering ist.

Bei einem frühen π -komplexartigen Übergangszustand mit geringerer Bindungsbildung würde eine Erhöhung der Reaktivität nur zu einer Stabilisierung des Übergangszustandes durch Verstärkung der Grenzorbitalwechselwirkung und bei größeren Unterschieden in den Stabilisierungsenergien zu einem hohen relativen Beitrag zur Reaktivität der Diene und Dienophile führen. Bei solchen DIELS-ALDER-Reaktionen sollte das RSP versagen.

Die Tatsache, daß bei 130 °C im gleichen Konkurrenzsystem (s. S. 33 unten) das RSP nicht erfüllt war⁵⁶⁾, spricht allerdings dafür, daß bei Raumtemperatur unterhalb und bei 130 °C oberhalb der isoselektiven Temperatur gemessen wurde¹³⁾.

Eine ähnliche Betrachtungsweise wurde bei den Untersuchungen des Reaktionsmechanismus der elektrophilen aromatischen Substitution angewandt³⁾. Über Gültigkeit und Nichtgültigkeit des RSP wurde bei diesen Reaktionen im Zusammenhang mit unterschiedlichen geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritten diskutiert³⁾.

Aus Abb. 11 läßt sich trotz einer gewissen Streuung der Trend ablesen, daß wie bei früheren Messungen auch hier das reaktivere das selektivere Dien ist. Das RSP ist also im Konkurrenzsystem MA/BC für die eingesetzten Diene nicht erfüllt.

1.6.3. Grenzoritalbetrachtungen zur Erklärung von Reaktivität und Selektivität

Eine Erklärung für das Versagen des RSP gelang auf der Basis der Störungsmolekülorbitaltheorie (PMO)^{27,59,60}, einem quantenmechanischen Näherungsverfahren. Zu einer weiteren Vereinfachung führten die Feststellungen von FUKUI^{58,59}. Dieser fand, daß eine Beschränkung auf die Grenzorbitale der miteinander in Wechselwirkung tretenden Spezies zu sinnvollen Resultaten führt (FMO). Vernachlässigt werden bei dieser Betrachtungsweise die Abstoßungsenergien bei Annäherung der Moleküle. Daher kann dieses Modell nur auf Reaktionen angewendet werden, bei denen in Folge eines frühen Übergangszustandes die miteinander reagierenden Teilchen noch relativ weit voneinander entfernt sind. Sind bei solchen Reaktionen die Energiedifferenzen E_I und E_{II} (s. Abb. 12, S. 36) zwischen den obersten besetzten Orbitalen (HOMOs) und den niedrigsten unbesetzten Orbitalen (LUMOs) gleicher Symmetrie gering, so lassen sich Reaktivität und Selektivität mit Hilfe der Stabilisierungsenergien ΔE der Grenzorbitale beschreiben^{60,73}.

Für die Stabilisierungsenergien ΔE miteinander in Wechselwirkung tretender Orbitale wurde am Beispiel von Cycloadditionen Gl. (21) abgeleitet^{60,61}.

$$(21) \quad \Delta E = \delta \lg k = K \cdot \beta^2 \left[\frac{1}{E_I + x} + \frac{1}{E_{II} - x} \right]$$

Hierbei bedeutet x den energienenkenden (+ x) bzw. energiehebenden (- x) Effekt der Substituenten auf die Grenzorbitale (s. Abb. 12), β ist das Resonanzintegral und K gibt die Produkte der Atomorbitalkoeffizienten an^{*)}. Je kleiner die Energieunterschiede ΔE der miteinander reagierenden Moleküle sind, um so größer ist der Substituenteneinfluß. Die Selektivität (der Unterschied in den Reaktivitäten) nimmt daher mit steigender Reaktivität der Moleküle zu.

*) In dieser vereinfachten Betrachtung werden β und K als konstant angesehen.

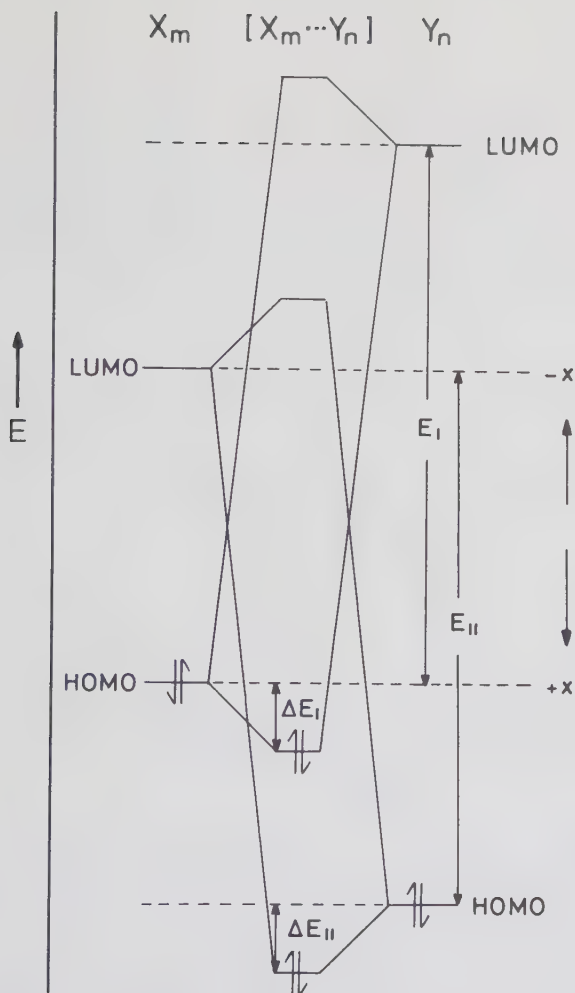


Abb. 12. Wechselwirkung zwischen den Grenzorbitalen der miteinander reagierenden Moleküle X_m und Y_n .

Im speziellen Fall der DIELS-ALDER-Reaktion sind die Energieunterschiede ΔE die beiden möglichen HOMO/LUMO-Differenzen zwischen Dien und Dienophil^{61,75}). Aus Abb. 13 geht hervor, daß bei der normalen DIELS-ALDER-Reaktion (elektronenreiches Dien, elektronenarmes Dienophil bzw. Dienophil mit elektronenziehenden Substituenten) die Wechselwirkung HOMO(Dien)/LUMO (Dienophil) dominiert. Umgekehrt ist bei der inversen DIELS-ALDER-Reaktion (Abb. 13c) die Wechselwirkung HOMO(Dienophil)/LUMO(Dien) stärker als diejenige zwischen dem HOMO des Diens und dem LUMO des Dienophils. Bei der neutralen DIELS-ALDER-

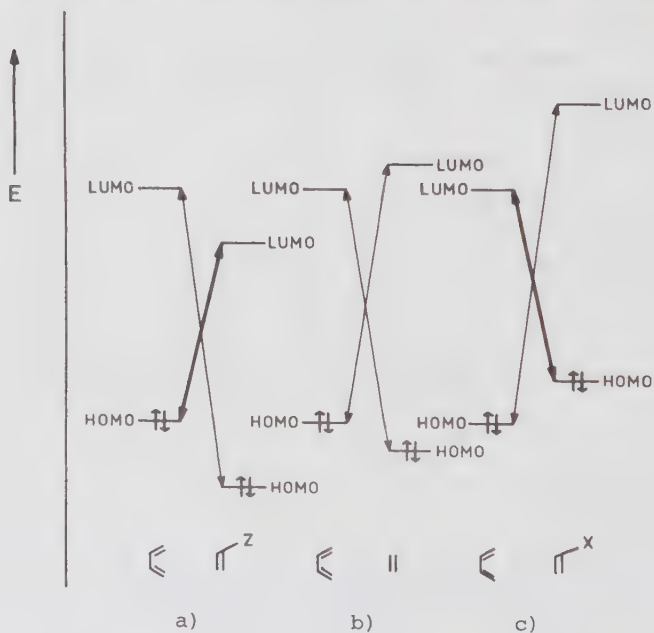


Abb. 13. Grenzorbitalwechselwirkungen bei der

- normalen (Dienophil mit energetisch tiefliegendem LUMO),
- neutralen (Dienophil ohne energetisch tiefliegendes HOMO bzw. hochliegendes LUMO),
- inversen DIELS-ALDER-Reaktion (Dienophil mit energetisch hochliegendem HOMO).

Reaktion (Abb. 13b) ist keine der beiden möglichen Wechselwirkungen dominierend. Im Extremfall sollten hier sowohl elektronenziehende und elektronenspendende Substituenten sowohl im Dien als auch im Dienophil die Reaktivität erhöhen.

In Abb. 14 wurden für die Reaktion eines Dienophils mit energetisch tiefliegenden HOMO und LUMO (hervorgerufen durch elektronenziehende Substituenten) mit verschiedenen Dienen die jeweils möglichen Grenzorbitalwechselwirkungen eingezeichnet. Dabei stellt E_I die Energiedifferenz zwischen dem HOMO des Diens und dem LUMO des Dienophils und E_{II} die Energiedifferenz zwischen dem LUMO des Diens und dem HOMO des Dienophils dar. In Abb. 14b und 14c ist die Wechselwirkung E_I dominierend (normale DIELS-ALDER-Reaktion). Bei Abb. 14a (elektronenziehende Substituenten im Dien und Dienophil) müssen beide Wechselwirkungen E_I und E_{II} berücksichtigt werden. Beim Übergang von a nach c (Dien mit elektronenziehenden Substituenten, unsubstituiertes Dien, Dien mit elektronenabgebenden Substituenten) wird E_I zunehmend kleiner. Die Reaktivität - und damit wie vorher abgeleitet auch die Selektivität - wird also in dieser Reihenfolge ständig größer.

Bei inversen DIELS-ALDER-Reaktionen ist umgekehrt die Wechselwirkung LUMO(Dien)/HOMO(Dienophil) (E_{II}) dominierend. Die Reaktivität und die Selektivität inverser DIELS-ALDER-Reaktionen werden folglich durch E_{II} bestimmt⁷³⁾.

Eine weitere erfolgreiche Anwendung fanden die Grenzorbitalbetrachtungen bei der Erklärung der Regioselektivität von DIELS-ALDER-Reaktionen^{75,76)}, sowie der Reaktivität und der Selektivität von 1,3-dipolaren Additionen⁷⁷⁾. Eine Kombination von Grenzorbitalnäherung und HÜCKEL-MO-Berechnungen (FMO + HMO = HFMO)⁷⁸⁾ sowie ausführlichere quantenmechanische Berechnungen in jüngster Zeit⁷⁹⁾ erklären neben den Reaktivitätsdaten auch die Regioselektivität von Cycloadditionen.

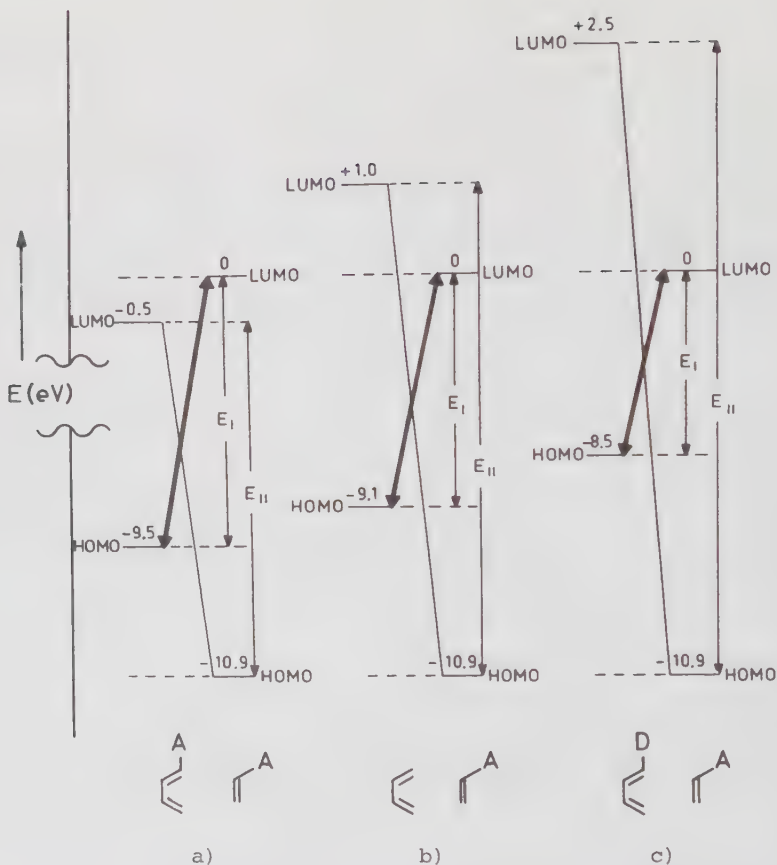


Abb. 14. Grenzorbitalwechselwirkung bei der DIELS-ALDER-Reaktion eines typischen Dienophils mit energetisch tiefliegenden HOMO und LUMO mit substituierten Dienen*).

- a) Dien mit energetisch tiefliegenden LUMO (und HOMO),
- b) Dien, welches weder ein energetisch tiefliegendes LUMO, noch ein energetisch hochliegendes HOMO besitzt,
- c) Dien mit energetisch hochliegenden HOMO (und LUMO).

*) Die Energiewerte für die HOMOs bzw. LUMOs stellen repräsentative Werte für die entsprechend substituierten Diene bzw. Dienophile dar (s. Ref. 74).

2. Lösungsmiteleinflüsse auf die Selektivität bei der Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit substituierten Anthracenen

2.1. Übersicht und Problemstellung

Wie eine Änderung der Molekülstruktur durch Substitution kann auch ein Wechsel des Lösungsmittels eine Reaktion beeinflussen⁸⁰⁻⁸⁴), häufig sogar noch in viel stärkerem Maße. Die über verschiedene Wechselwirkungen erfolgende Solvataation beruht auf der Assoziation von entsprechenden funktionellen Gruppen der Substrat- und Lösungsmittelmoleküle. Diese Assoziation hat daher manche charakteristischen Eigenschaften einer chemischen Reaktion^{*)}.

Die Lösungsmittelmoleküle der Solvathülle verhalten sich praktisch wie locker gebundene Substituenten. Der Unterschied besteht nur darin, daß der Austausch von Substituenten ein diskontinuierlicher Prozeß ist, eine Lösungsmittelvariation dagegen ein kontinuierlicher Vorgang sein kann. Die je nach Lösungsmittelwechsel unterschiedliche Solvataation kann also im Prinzip genauso betrachtet werden wie die Veränderung der Eigenschaften eines Substratmoleküls durch einen Substituentenwechsel⁶⁸⁾.

Daher erscheint es auch sinnvoll, die linearen freien Enthalpiebeziehungen (LFER)⁹⁾, quantitative Beziehungen zwischen Reaktivität und Struktur, die anhand der experimentellen Daten über Substituenteneinflüsse auf Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewicht aufgestellt wurden, um quantitative Beziehungen zwischen Reaktivität und Reaktionsmedium zu erweitern^{10,11,80,85)} **).

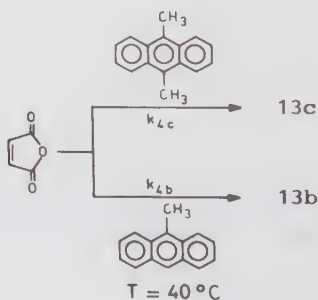
*) Solvationsenthalpien können bei speziellen Reaktionen die Größenordnung von Bindungsenergien erreichen⁶⁸⁾.

**) Im Gegensatz zu Reaktionen mit ionischen Zwischenstufen ist der Lösungsmiteleinfluß auf konzertiert ablaufende Reaktionen zwar meßbar, aber im allgemeinen sehr gering.

Ebenso wie auf die Reaktivität kann das Lösungsmittel auch auf die Selektivität einen großen Einfluß haben. Bei Gültigkeit des RSP sollte eine Erhöhung der Reaktivität durch Lösungsmittelwechsel von einer proportionalen Erniedrigung der Selektivität des Moleküls X_m bei der Umsetzung mit Y_1 und Y_2 begleitet sein. Ein größerer Einfluß des Lösungsmittels auf die langsamere als auf die schnellere Reaktion wird auch häufig beschrieben^{13,86)}.

Wegen der von mehreren Parametern abhängigen Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und den gelösten Substanzen⁶⁸⁾ kommt es fast immer zu einer beträchtlichen Streuung der Meßwerte. Die Anwendung des RSP auf Lösungsmittelleffekt ist deswegen nur zulässig, wenn die Reaktionen in einer hinreichenden Anzahl von Solventien untersucht werden.

Die Aufgabe bestand nun darin, am Beispiel einer DIELS-ALDER-Reaktion die Gültigkeit des RSP zu überprüfen. Als Modellsystem wurde die Umsetzung von Maleinsäureanhydrid (5) mit 9-Methylantracen (4b) und 9,10-Dimethylantracen (4c) verwendet, da für 4c die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion mit Maleinsäureanhydrid in 14 Lösungsmitteln bestimmt worden war⁸⁷⁾.



2.2. Synthese der Modellsubstanzen

Die beiden Addukte des Maleinsäureanhydrids mit 9-Methylantracen (**4b**) und 9,10-Dimethylantracen (**4c**) (**13b** und **13c**) waren literaturbekannt und wurden nach den entsprechenden Vorschriften (s. Exp. Teil) synthetisiert und charakterisiert.

2.3. Gaschromatographische Messungen

Die Experimente zur Bestimmung der Konkurrenzkonstanten in den verschiedenen Lösungsmitteln wurden in einem Wasserthermostaten bei 40 °C durchgeführt. Dies war auch die höchste Temperatur, bei der die Reaktivität von 9,10-Dimethylantracen (**4c**) mit Maleinsäureanhydrid (**5**) gemessen worden war, und bei der die Halbwertszeiten günstig waren.

Nach dem Abwiegen der entsprechenden Mengen der beiden Diene (s. Exp. Teil) wurden 15 ml Lösungsmittel zugegeben, der Kolben verschlossen und thermostatisiert. Das Maleinsäureanhydrid wurde (in wenig Lösungsmittel gelöst) mit einer Spritze zugegeben. Nach etwa 10 Halbwertszeiten entnahm man mehrere Proben, arbeitete wegen der geringen Konzentration der Addukte die Lösung auf und untersuchte sie gaschromatographisch. Das Flächenverhältnis der beiden Addukte wurde mit einem Planimeter bestimmt. Der gaschromatographische Eichfaktor F ließ sich aus den unabhängig synthetisierten Addukten zu 1.0 bestimmen, so daß keine Korrektur der planimetrischen Werte erforderlich war.

Die Konkurrenzkonstante wurde nach Gl. (22) berechnet:

$$(22) \quad \frac{k_{4c}}{k_{4b}} = \frac{[4b][13c]}{[4c][13b]}$$

2.4. Meßergebnisse

Die nachfolgende Tabelle 4 enthält die gemessenen Konkurrenzkonstanten in insgesamt 10 Lösungsmitteln sowie die Reaktivitätsdaten der Reaktion von Maleinsäureanhydrid (**5**) mit 9,10-

Tab. 4. Abhängigkeit der Konkurrenzkonstanten κ vom Lösungsmittel bei 40 °C.

Lösungsmittel	$k_2 \cdot 10^3 \left[\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{sec}} \right]$	$\lg k_2$	$\kappa \pm \sigma$	$\lg \kappa$
Aceton	22.4	- 1.65	22 ± 1.2	1.34
Dimethylformamid	25.0	- 1.60	20 ± 1.2	1.31
Dioxan	28.6	- 1.55	21 ± 3.8	1.32
Toluol	41.6	- 1.39	$24 \pm 0.8^*)$	1.38
Benzol	44.6	- 1.36	$24 \pm 1.7^*)$	1.37
Acetonitril	54.5	- 1.26	$26 \pm 1.9^*)$	1.41
Nitromethan	61.5	- 1.21	$24 \pm 2.5^*)$	1.38
Tetrachlorkohlenstoff	92.4	- 1.03	25 ± 0.8	1.40
Cyclohexan	120	- 0.92	$29 \pm 1.7^*)$	1.46
Chloroform	140	- 0.85	$28 \pm 1.6^*)$	1.45

*) Mittelwerte aus zwei unabhängig voneinander durchgeführten Messungen.

Dimethylantracen (**4c**)⁸⁷⁾. Die aus den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der beiden Anthracene mit Maleinsäureanhydrid berechneten Konkurrenzkonstante von 12.6 bei 130 °C in Dioxan⁷¹⁾ ist wegen der höheren Temperatur erwartungsgemäß deutlich kleiner als alle bei 40 °C gemessenen Werte.

2.5. Fehlerbetrachtung

Der statistische Fehler ist in Tab. 4 in Form der Standardabweichung σ für die Konkurrenzkonstante x angegeben. Er lag bei maximal $\pm 18 \%$, betrug in den meisten Fällen aber 5 - 10 %. Wegen der großen Streuung wurden der jeweils größte und kleinste Wert bei der Mittelwertbildung nicht berücksichtigt. Der systematische Fehler bei der gaschromatographischen Bestimmung lag erfahrungsgemäß bei ca. ± 5 bis 10 % (s. S. 25).

2.6. Diskussion und Interpretation

In Abb. 15 wurden die Logarithmen der gemessenen Konkurrenzkonstanten gegen die Logarithmen der bei 40 °C ermittelten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Reaktion von Maleinsäureanhydrid (**5**) mit 9,10-Dimethylantracen (**4c**)⁸⁷⁾ aufgetragen. Es ergibt sich eine befriedigende Korrelation mit einer beim Einfluß mehrerer Parameter verständlichen Streuung.

Mit zunehmender Reaktivität durch Lösungsmittelwechsel wird auch die Selektivität bei gleicher Lösungsmittelvariation größer. Das RSP ist also nicht erfüllt. Insgesamt aber ist der Effekt nicht sehr groß. Bei einem Faktor von 6.3 zwischen der Geschwindigkeitskonstanten k in Aceton und Chloroform beträgt der Unterschied der entsprechenden Konkurrenzkonstanten x nur 1.3 .

Ein Versagen des RSP bei Lösungsmittelvariation wurde auch bei der DIELS-ALDER-Reaktion einiger Diene mit 4-substituierten 1,2,4-Triazolin-3,5-dionen⁴⁵⁾, 1,3-dipolaren Additionen⁵¹⁾ und bei der $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition von Diphenylketen mit Enoläthern gefunden⁸⁸⁾.

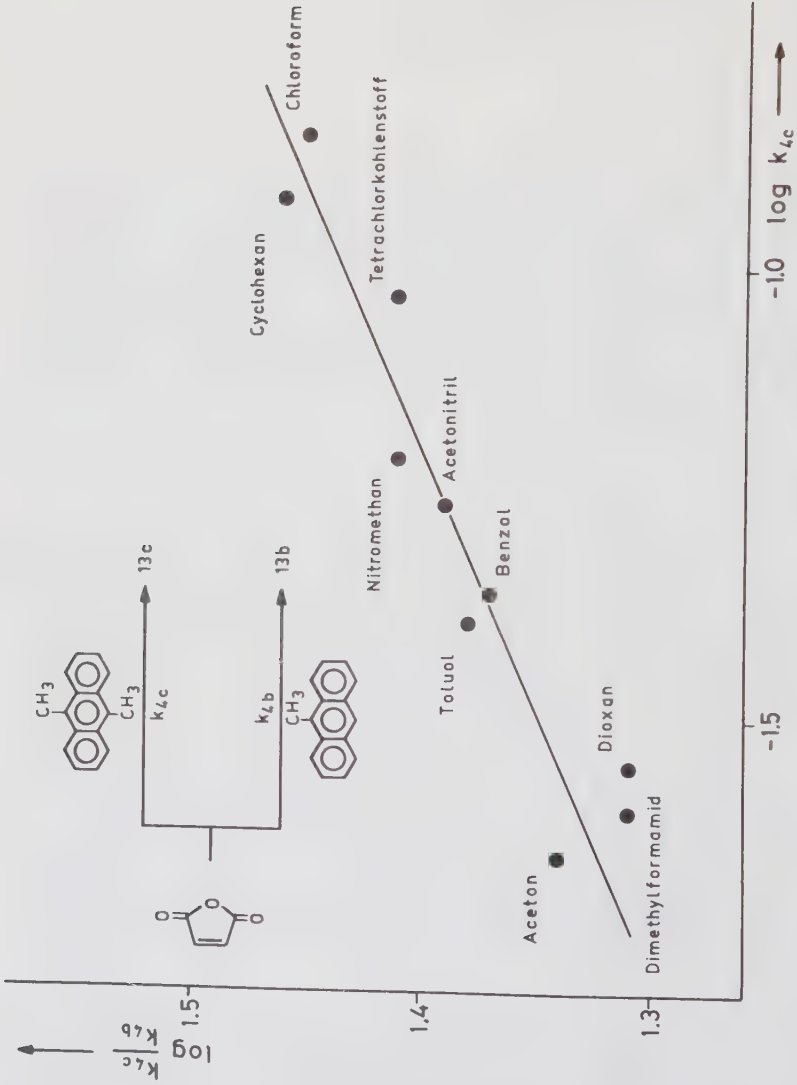


Abb. 15. Lösungsmittelabhängigkeit der Konkurrenzkonstanten des Maleinsäureanhydrids im Konkurrenzsystem 9,10-Dimethylantracen/9-Methylantracen bei 40 °C.

Bei der $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition von Tetracyanäthylen im gleichen Konkurrenzsystem sinkt dagegen die Selektivität, wenn durch Lösungsmittelvariation die Reaktivität des Tetracyanäthylens erhöht wurde⁸⁹⁾. Im Gegensatz zu den oben erwähnten einstufigen Reaktionen verläuft die zuletzt genannte Reaktion über zwitterionische Stufen ab. Eine Anwendung des RSP auf die Lösungsmittelvariation bei Cycloadditionen könnte demnach zur Unterscheidung zwischen einstufigem Ablauf und Bildung zwitterionischer Stufen beitragen¹³⁾.

Wie durch Substituentenvariation führt auch der Einfluß der Lösungsmittelvariation bei der DIELS-ALDER-Reaktion zu einem Versagen des RSP. Ebenso wie Substituenten haben nämlich auch die Lösungsmittel einen Einfluß auf die energetische Lage der Grenzorbitale⁹⁰⁾, ein Effekt, der von der unterschiedlichen "Donizität"⁹¹⁾ der Solventien herrührt. Daher muß bei Lösungsmittelwechsel entsprechend Gl. (21) für grenzorbitalkontrollierte Reaktionen die Selektivität mit zunehmender Reaktivität größer werden.

Insgesamt aber ist der Lösungsmiteleinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit von DIELS-ALDER-Reaktionen sehr klein^{22f)} und die Effekte liegen häufig an der Fehlergrenze der Meßmethode. Für die Reaktion von Anthracen mit Tetracyanäthylen wurden aber deutliche Unterschiede bei den kinetischen Parametern $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ in Abhängigkeit vom Lösungsmittel beobachtet⁹²⁾. Beim Vergleich der Reaktionen von Anthracen mit Maleinsäureanhydrid bzw. Tetracyanäthylen wurden diese Effekte durch Desolvatation des Dienophils in unpolaren und durch zusätzliche Solvatation des Übergangszustandes in polaren Lösungsmitteln gedeutet⁹³⁾. Aus thermochemischen Untersuchungen der Lösungsmittelleffekte bei der gleichen Reaktion⁹⁴⁾ sowie dem Vergleich der Eigenschaften der Übergangszustände von DIELS-ALDER-Reaktionen mit anderen Charge-Transfer-Komplexen wurde geschlossen, daß zumindest bei dieser Reaktion die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Desolvatation des Dienophils aus dem Donor-Akzeptor-Komplex mit dem Lösungsmittel bestimmt wird.

3. Zusammenfassung

1. Die Konkurrenzkonstanten von 7 Dienen für DIELS-ALDER-Reaktionen im Konkurrenzsystem Maleinsäureanhydrid/p-Benzoquinon wurden bei 4 Temperaturen zwischen 25 und 101 °C gemessen.
2. Die Addukte der Diene mit Maleinsäureanhydrid und p-Benzoquinon ließen sich zum größten Teil nach Literaturvorschriften synthetisieren.
3. Für normale und inverse DIELS-ALDER-Reaktionen läßt sich aus der Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte eine gemeinsame isoselektive Beziehung (ISR) ableiten.
4. Bei der Überprüfung des Reaktivitäts-Selektivitäts-Prinzips (RSP) zeigte sich, daß wie bei den meisten anderen DIELS-ALDER-Reaktionen mit zunehmender Reaktivität die Selektivität ebenfalls größer wurde.
5. Die erhaltenen Ergebnisse wurden in Zusammenhang mit dem Modell der Grenzorbitalbetrachtung (FMO) diskutiert.
6. Die Abhängigkeit der Selektivitätswerte von Maleinsäureanhydrid in 10 Lösungsmitteln wurde im Konkurrenzsystem 9,10-Dimethylantracen/9-Methylantracen bei 40 °C gemessen.
7. Die Überprüfung des RSP zeigte auch für den Lösungsmittel-einfluß ein Versagen des RSP.

TEIL B

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER SELEKTIVITÄT VON BRÜCKENKOPF-RADIKALEN IM KONKURRENZSYSTEM BROMTRICHLORMETHAN/TETRACHLOR-KOHLENSTOFF

1. Einleitung und Problemstellung

Radikalreaktionen haben in den letzten 10 Jahren zunehmende Bedeutung bei zahlreichen grundlegenden chemischen Reaktionen gewonnen. Vor allem eine Vielzahl photochemischer, elektrochemischer, aber auch thermischer Prozesse bei vielen oft großtechnischen Synthesen verlaufen über freie Radikale^{95,96}).

Dabei treten häufig Kohlenstoffradikale, freie Radikale mit einem ungepaarten Elektron am Kohlenstoffatom, als kurzlebige Zwischenstufen auf. Wegen ihrer großen Reaktivität ist ein direkter Nachweis oft nicht möglich.

Für die Diskussion des Reaktionsmechanismus sind die Lage und die Geometrie des Übergangszustandes einer Reaktion von großer Bedeutung. Untersucht man die Lage des Übergangszustandes von Radikalreaktionen, so muß bei der Struktur-Reaktivitäts-Diskussion prinzipiell zwischen der Bildung und der Abreaktion (der Produktbildung) der Radikale unterschieden werden. Der Struktureinfluß auf die Bildungsgeschwindigkeit von Radikalen ist durch Thermolyse, Photolyse oder Radiolyse entsprechender Radikalgeneratoren^{*)} durch direkte kinetische Messungen gut zugänglich^{96,97}). Bei Folgereaktionen dagegen sind wegen der hohen Geschwindigkeit der Produktbildung direkte kinetische Messungen meist schwierig. Hier führten Selektivitätsmessungen zu einer Vielzahl von neuen Informationen, denn sie ermöglichten Aussagen über Einflüsse auf nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt liegenden reaktiven Zwischenstufen⁷⁾.

*) Neben der direkten Homolyse kovalenter Bindungen können Radikale auch bei indirekter Homolyse durch andere reaktive Spezies (induzierter Zerfall) sowie durch Elektronen- bzw. Ligandenübertragungsreaktionen erzeugt werden (Lit. 95d).

Wichtig war die Frage nach der Struktur freier Radikale und damit nach der Geometrie der Übergangszustände von Radikalreaktionen. Die β_{C-H} - und ^{13}C -Kopplungskonstanten der ESR-Spektren^{99,100)}, die IR-Spektren^{99b,100)} und die PE-Spektren¹⁰¹⁾ einfacher Alkylradikale und das Vakuum-UV-Spektrum des Methylradikals^{98,99)} lieferten insgesamt widersprüchliche Ergebnisse. Zwar fordern diese experimentelle Daten eine ebene oder nahezu ebene Konfiguration, jedoch zeigen neuere spektroskopische Untersuchungen¹⁰²⁻¹⁰⁶⁾, daß freie Radikale nicht so streng an eine Konfiguration gebunden sind wie Carbenium-Ionen (planar, sp^2)¹⁰⁷⁾ oder Carbanionen (pyramidal, sp^3)⁹⁸⁾.

Vor allem kinetische Untersuchungen an polycyclischen Brückenkopfradikalen^{*)} zeigten¹⁰⁸⁾, daß eine Abwinkelung von Radikalen relativ leicht möglich ist. Wegen ihrer im allgemeinen starren und festen Konfiguration, der stärkeren Fixierung der Bindungswinkel, wurden Brückenkopfsysteme schon früh¹⁰⁹⁾ als interessante und wichtige Variante bei der Untersuchung von Reaktionsmechanismen ionischer und radikalischer Zwischenstufen eingesetzt. Zahlreiche Arbeiten befaßten sich in den letzten Jahren mit der Struktur, der Stabilität, der Reaktivität und der Selektivität freier Brückenkopfradikale¹¹⁰⁾. Neben der Thermolyse von Perestern^{109,111-114)} und Diazenen^{110,111a)} wurde die Brückenkopfreaktivität noch bei einer ganzen Reihe weiterer Reaktionen untersucht. Von Interesse war neben der starren Geometrie vor allem die breite Strukturvariation der Brückenkopfsysteme, die einen

*) Polycyclische Systeme lassen sich in 2 Gruppen einteilen⁹⁸⁾. Zum einen in überbrückte Ringsysteme, bei denen die Ringe 3 oder mehrere Atome gemeinsam besitzen (Beispiel: Norbornan, Bicyclo[2.2.1]heptan). Die zweite Gruppe besteht aus den kondensierten Ringsystemen, deren Ringe nur 2 Atome gemeinsam haben (Beispiel: Dekalin, Bicyclo[4.4.0]decan). Ein prinzipieller Unterschied zwischen beiden Gruppe besteht nicht, denn Brückenkopf-atome, d.h. Atome die an 3 andere Ringatome gebunden sind, besitzen beide Gruppen.



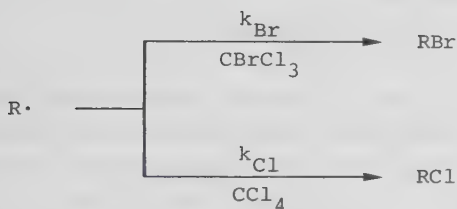
Bicyclo[2.2.1]heptan



Bicyclo[4.4.0]decan

relativ großen Reaktivitätsbereich ermöglicht.

Zur Charakterisierung der relativen Reaktivität freier Radikale wurde eine ganze Reihe von Konkurrenzsystemen eingesetzt¹¹⁵⁾. Als Abfangreagenzien haben sich verschiedene Halogenmethane bewährt. Bei diesen Übertragungsreaktionen wird ein Halogenatom an das Radikal abgegeben und ein neues Radikal gebildet. Dabei wurde beobachtet, daß die Bromübertragung aus CBrCl_3 und die Chlorübertragung aus CCl_4 auf Phenylradikale, erzeugt aus Benzoylperoxid und Phenylazomethan, nahezu quantitativ verlaufen¹¹⁶⁾. Daneben bietet das System $\text{CBrCl}_3/\text{CCl}_4$ verschiedene weitere Vorteile bei der Bestimmung von Konkurrenzkonstanten.



Zum einen unterscheiden sich die Kohlenstoffhalogenbindungsenergien in CCl_4 (C-Cl 72.9 kcal/mol)¹¹⁷⁾ und in CBrCl_3 (C-Br 54.7 kcal/mol)¹¹⁷⁾ so stark, daß mit genügend großen Konkurrenzkonstanten und damit auch mit einer großen Selektivitätsskala zu rechnen ist. Außerdem ist die austretende Gruppe bei beiden Halogenübertragungsreaktionen das CCl_3 -Radikal. Polare Effekte im Übergangszustand sollten daher nahezu identisch sein und keinen nennenswerten Einfluß auf die Konkurrenzkonstante haben¹¹³⁾.

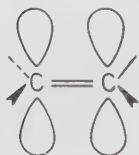
Die entstehenden Trichlormethylradikale können störende Ketten-Halogenierungen auslösen¹¹⁸⁾ und damit zu einer Verfälschung des Ergebnisses führen. Aus Untersuchungen mit dem Konkurrenzsystem $\text{CBrCl}_3/\text{CCl}_4$ ^{113,114)} war bekannt, daß diese Störreaktionen durch Zusatz von Triphenylmethan als Inhibitor ausgeschaltet werden können. Erste Selektivitätsmessungen an Brückenkopfradikalen hatten gezeigt, daß ihre Selektivität deutlich kleiner ist als die der meisten Alkylradikale^{113,114)}. Die sehr unterschiedlichen Konkurrenzkonstanten im Konkurrenzsystem CBrCl_3 und CCl_4

schiene eine ältere Einteilung in π - und σ -Radikale ^{*)} zu rechtfertigen.

Zu einem überraschenden Ergebnis führte die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte einer ganzen Reihe von π - und σ -Radikalen im Konkurrenzsystem $\text{CBrCl}_3/\text{CCl}_4$ ¹⁹⁾. Während die Reaktivitätsfolge der Radikale im gemessenen Temperaturbereich unverändert bleibt, findet eine Umkehr der Molekülselektivität statt. Für π - und σ -Radikale wurden zwei sich deutlich unterscheidende isoselektive Beziehungen (ISR) gefunden. Bei der Auftragung der aus der Temperaturabhängigkeit der Konkurrenzkonstantenerhaltenen $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Werte gegen die aus den Differenzen der Bildungsenthalpien ermittelten sterischen Parameter φ_f ^{119) **)} bildeten π - und σ -Radikale je eine eigene Gerade ¹²⁰⁾.

In dieser Arbeit sollte untersucht werden, ob für Brückenkopfradikale möglicherweise eine eigene isoselektive Beziehung im Konkurrenzsystem $\text{CBrCl}_3/\text{CCl}_4$ gilt. Desweiteren sollte durch Korrelation der $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Werte gegen die sterischen Parameter φ_f überprüft werden, ob man bei dieser Auftragung für Brückenkopfradikale eine zusätzliche Gerade erhält. Auch die Thermolysedaten der Brückenkopferester und -diazene sollten mit den Konkurrenzkonstanten der entsprechenden Radikale verglichen werden.

^{*)} Die Bezeichnungen π - und σ -Radikal leiten sich aus den unterschiedlichen Hybridisierungszuständen des Kohlenstoffatoms in π - und σ -Bindungen ab und werden zur Unterscheidung planarer (π , sp^2) und abgewinkelter (σ , sp^3) Radikale verwendet. Diese beiden Arten von Radikalen sind dabei als Extremfälle zu verstehen, zwischen denen die Übergänge fließend sind.



π -Bindung



σ -Bindung



σ -Radikal



π -Radikal

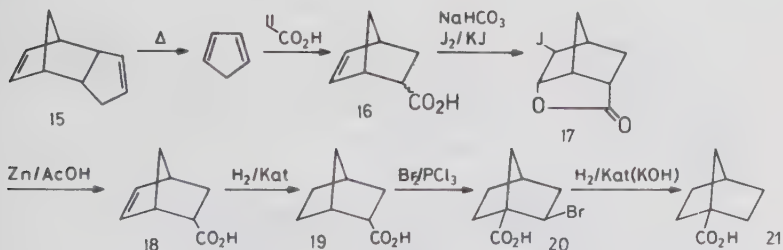
^{**) φ_f ist ein Maß für die Vorderseitenspannung (front strain) von Radikalen.}

2. Synthesen

2.1. Synthesen der polycyclischen Carbonsäuren

2.1.1. 1-Bicyclo[2.2.1]heptancarbonsäure (1-Norbornancarbonsäure) (21)^{122,123)}

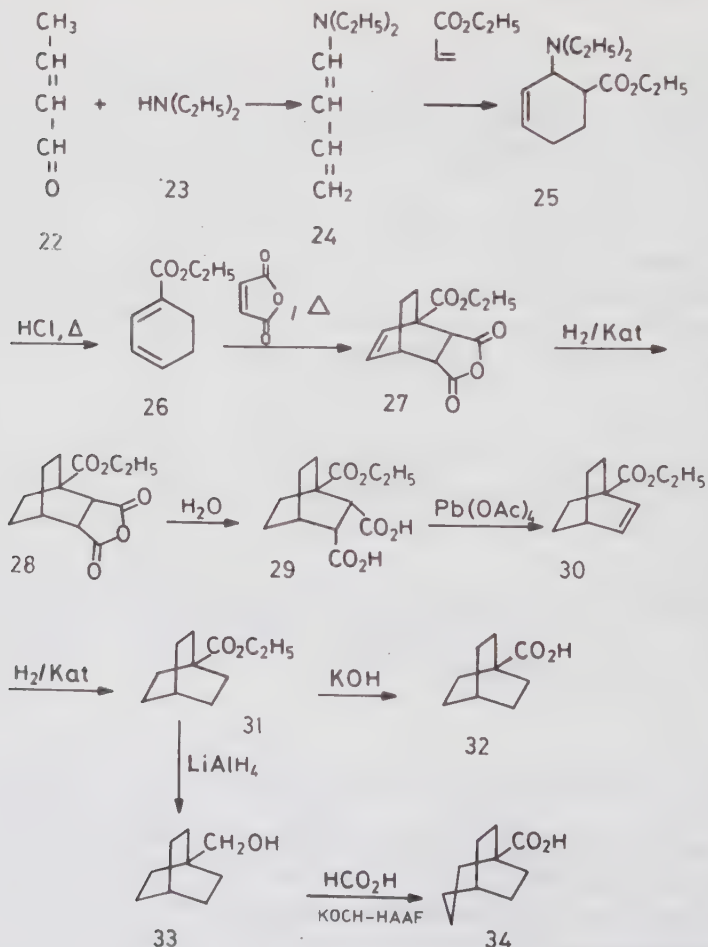
Cyclopentadien (1a) wurde durch Cracken von Dicyclopentadien (15) bei 200 °C erhalten. In einer DIELS-ALDER-Reaktion reagierte 1a mit Acrylsäure zum Isomerengemisch der *exo*- und *endo*-5-Norbornen-2-carbonsäuren (16)^{21,124)}. Über das Jodlacton 17 gelang eine Abtrennung¹²⁵⁾ der *endo*-Form 18 durch Spaltung mit Zink und Eisessig. Anschließende Hydrierung führte zur *endo*-2-Norbornancarbonsäure (19)¹²⁶⁾. Hieraus bildete sich in einer WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung die *exo*-2-Brom-1-norbornancarbonsäure (20)¹²²⁾, deren Enthalogenisierung mit Wasserstoff zur 1-Bicyclo[2.2.1]heptancarbonsäure (21) führte.



2.1.2. 1-Bicyclo[2.2.2]octancarbonsäure (32)¹²⁷⁾

Das aus Crotonaldehyd (22) und Diäthylamin (23) erhaltene Diäthylaminobutadien (24)¹²⁸⁾ reagierte mit Acrylsäureäthylester in einer DIELS-ALDER-Reaktion zum 2-Diäthylamino-3-Cyclohexencarbonsäureäthylester (25)¹²⁸⁾. Durch Erhitzen erhielt man unter Abspaltung von Diäthylamin den 1,3-Cyclohexadiencarbonsäureäthylester (26)¹²⁸⁾. Die DIELS-ALDER-Reaktion mit Maleinsäureanhydrid lieferte das Addukt 27¹²⁷⁾, welches

nach katalytischer Hydrierung (28) zur Dicarbonsäure 29 verseift wurde¹²⁷⁾. Oxidative Decarboxylierung mit Blei(IV)acetat lieferte den 1-Bicyclo[2.2.2]2-octencarbonsäureäthylester (30), der katalytisch hydriert wurde (31)¹²⁷⁾. Durch Verseifung mit KOH erhielt man die 1-Bicyclo[2.2.2]octancarbonsäure (32)¹²⁷⁾.

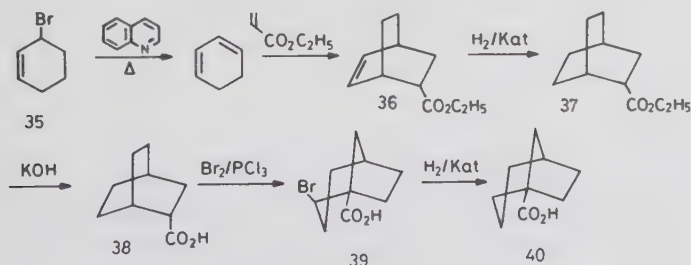


2.1.3. 1-Bicyclo[3.2.2]nonancarbonsäure (34)¹⁷⁸⁾

Reduktion der cyclischen Carbonsäure 32 (s. Formelschema auf S. 52) mit LiAlH_4 führte zum 1-Bicyclo[2.2.2]octylmethanol (33)¹²⁷⁾. Bei der anschließenden KOCH-HAAF-Synthese¹³⁰⁾ entstand durch gezielte Ringerweiterung^{178,111a)} die 1-Bicyclo[3.2.2]nonancarbonsäure (34).

2.1.4. 1-Bicyclo[3.2.1]octancarbonsäure¹³¹⁾

Aus 3-Bromcyclohexen (35) bildete sich in Chinolin bei 190 °C Cyclohexadien (2), das in einer DIELS-ALDER-Reaktion mit Acrylsäuremethylester zum 5-Bicyclo[2.2.2]2-octencarbonsäureäthylester (36) umgesetzt wurde¹³²⁾. Aus diesem erhielt man über das Hydrierungsprodukt 37 durch Verseifung mit KOH die 2-Bicyclo[2.2.2]octancarbonsäure (38)¹³²⁾. Hieraus ließ sich in einer WAGNER-MEERWEIN-Umlagerung *exo*-3-Brom-1-bicyclo[3.2.1]octancarbonsäure (39) herstellen¹³¹⁾, welche nach Enthaloxygenierung die 1-Bicyclo[3.2.1]octancarbonsäure (40) ergab¹³¹⁾.

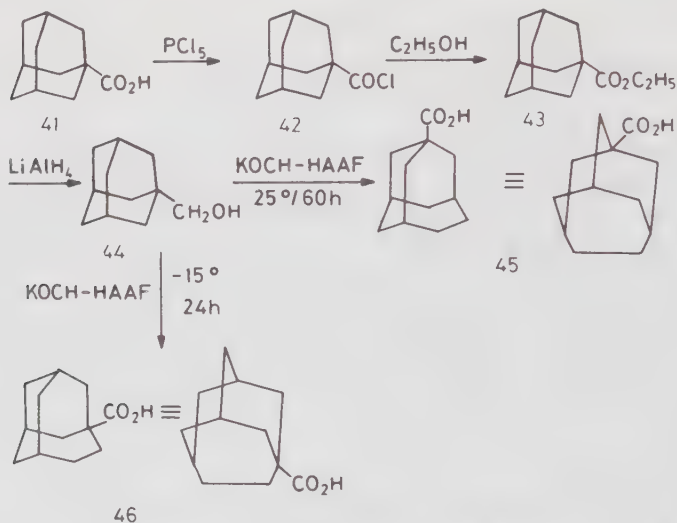


2.1.5. 1-Homoadamantancarbonsäure (45)¹³³⁾

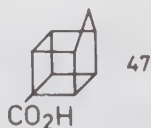
1-Adamantancarbonsäure (41) wurde über das Säurechlorid 42 in den Äthylester 43 überführt¹³⁴⁾. Die Reduktion mit LiAlH_4 ergab den Alkohol 44, aus dem in einer Ringerweiterung mit Hilfe der KOCH-HAAF-Synthese¹³⁰⁾ gezielt 1-Homoadamantancarbonsäure (45) synthetisiert wurde¹³³⁾.

2.1.6. 3-Homoadamantancarbonsäure (46)¹³³⁾

Aus 1-Adamantylmethanol (44) konnte in einer KOCH-HAAF-Synthese¹³⁰⁾ unter Ringerweiterung gezielt 3-Homoadamantancarbonsäure (46) synthetisiert werden¹³³⁾.



1-Adamantancarbonsäure¹³⁵⁾ (41) war käuflich (CILAG) und wurde zur Reinigung sublimiert. 500 mg 1-Homocubancarbonsäure¹³⁶⁾ (47) wurden freundlicherweise von Herrn Dr. Golzke zur Verfügung gestellt.



CS	Schmp. [°C]	Lit. Schmp. [°C]	Lit.
21	103 - 105	117, 111 - 112	122, 123)
32	138 - 140	141 - 141.5	127)
34	120 - 122	121 - 123	129)
40	68 - 69	69.5 - 70.5	131)
41	179	181	135)
45	156 - 158	156.5 - 158	133)
46	165 - 167	166 - 167	133)
47	91 - 92	92 - 93	136)

CS = Carbonsäure

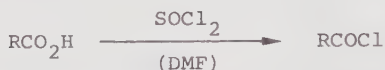
PE	$\nu_{C=O}$ [cm ⁻¹]	n_D^{20}	Lit.
50	1760	1.4635	111d, 114)
51	1760	1.4681	114, 111d)
53	1760	1.4792	114)
52	1760	1.4718	114)
49	1760	25 - 26*)	114, 111d)
55	1755	1.4959	111a)
54	1760	1.4974	111a, 114)
48	1755	35 - 38*)	114, 176)

PE = Percarbonsäure-tert.-butylester

*) Schmelzpunkt

2.2. Synthese der polycyclischen Carbonsäurechloride

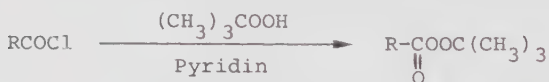
Die Säurechloride wurden aus den Carbonsäuren durch Umsetzung mit Thionylchlorid in Gegenwart katalytischer Mengen DMF hergestellt¹³⁷⁾.



Von den Rohprodukten wurden nach Filtration die leicht flüchtigen Bestandteile entfernt (s. Exp. Teil). Wegen der angesetzten geringen Mengen und der chromatographischen Aufarbeitung der Perester (s.u.) wurde auf eine vollständige Reinigung der Säurechloride verzichtet.

2.3. Synthese der Perester

Die Perester **48-55** (s. S. 55) stellte man aus den Säurechloriden durch Umsetzung mit *tert.*-Butylhydroperoxid in Methylenchlorid mit Pyridin als Base her¹³⁸⁾.

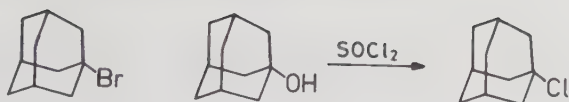


Die Reinigung erfolgte durch Chromatographie bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen, Lösungsmittelreste wurden im Eisbad im Ölpumpenvakuum entfernt.

2.4. Synthese der Brückenkopfhalogenide

2.4.1. 1-Adamantylhalogenide¹³⁵⁾

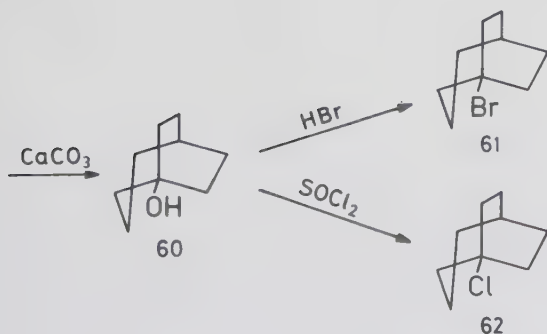
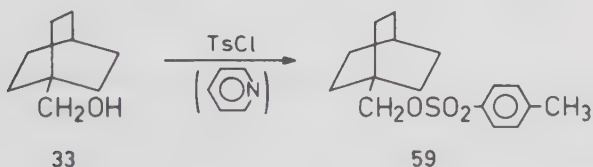
1-Adamantylbromid (**56**) wurde zur Reinigung im Vakuum sublimiert¹³⁸⁾. Durch Erhitzen von 1-Adamantylhydroxid (**57**) mit Thionylchlorid erhielt man 1-Adamantylchlorid (**58**)¹³⁵⁾.



2.4.2. Bicyclo[3.2.2]nonylhalogenide¹²⁷⁾

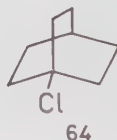
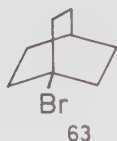
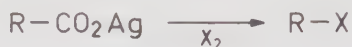
Der Alkohol **33** ließ sich in das Tosylat **59** überführen. Durch Hydrolyse und Umlagerung erhielt man das 1-Hydroxybicyclo[3.2.2]nonan (**60**)¹²⁷⁾.

Der Alkohol **60** reagierte mit HBr zum 1-Bicyclo[3.2.2]nonylbromid (**61**) und mit SOCl_2 zum 1-Bicyclo[3.2.2]nonylchlorid (**62**).



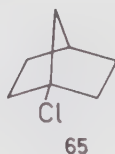
2.4.3. 1-Bicyclo[2.2.2]octylhalogenide¹⁴⁰⁾

Die Carbonsäure **32** wurde in das Silbersalz übergeführt und lieferte im HUNSDIECKER-Abbau¹³⁹⁾ in CCl_4/Cl_2 das 1-Bicyclo[2.2.2]octylchlorid (**63**)¹⁴⁰⁾, in Petroläther mit Br_2 das 1-Bicyclo[2.2.2]octylbromid (**64**)¹⁴⁰⁾.



2.4.4. Weitere Halogenide

1-Bicyclo[2.2.1]heptylchlorid (**65**) wurde von Herrn Dr. Langhals, 1-Homocubylbromid (**66**) von FrI. Mergelsberg zur qualitativen gaschromatographischen Überprüfung zur Verfügung gestellt.



3. Gaschromatographische Messungen

3.1. Beschreibung der Arbeitstechnik

Die Brückenkopfradikale wurden aus den Percarbonsäure-*tert.*-butylestern in einer Lösung von CBrCl_3 und CCl_4 erzeugt, die Reaktionsprodukte gaschromatographisch analysiert und die Konkurrenzkonstanten berechnet.

Die Thermolyse erfolgte in speziell angefertigten dickwandigen Glasampullen nach einer Arbeitsvorschrift von HERWIG¹¹⁴). Per-ester, Triphenylmethan und die Halogenmethane wurden in einen Erlenmeyer-Kolben eingewogen und quantitativ in mit Stickstoff ausgespülte Glasampullen umgefüllt. Das Reaktionsgemisch beließ man für etwa 10 Halbwertszeiten in einem thermostatisierten Ölbad. Das Verhältnis der gebildeten Halogenide in Abhängigkeit von der CBrCl_3 -Konzentration konnte gaschromatographisch bestimmt werden.

Insgesamt wurden die Messungen im Temperaturbereich von 30 - 140 °C durchgeführt. Mit einer Ausnahme wurde die Konkurrenzkonstante κ bei vier verschiedenen Temperaturen bestimmt. Aus der Temperaturabhängigkeit der in einem Bereich von 40 - 50 °C gemessenen Konkurrenzkonstanten ließen sich die Differenzen der Aktivierungsparameter $\Delta\Delta H^\ddagger$ und $\Delta\Delta S^\ddagger$ ermitteln.

3.2. Auswertung der Meßergebnisse

Das Verhältnis RBr/RCl wurde durch elektronische Integration der Flächen der Gaschromatogramme erhalten. Für die Konkurrenzkonstante κ der Brückenkopfradikale gilt in Analogie zur bereits allgemein formulierten Gleichung unter den kinetischen Bedingungen pseudo-1.-Ordnung im Konkurrenzsystem $\text{CBrCl}_3/\text{CCl}_4$:

$$(23) \quad \kappa = \frac{k_{\text{Br}}}{k_{\text{Cl}}} = \frac{[\text{CCl}_4][\text{RBr}]}{[\text{CBrCl}_3][\text{RCl}]}$$

In Gl. (23) bedeuten $[\text{CBrCl}_3]$ und $[\text{CCl}_4]$ die eingewogenen Mengen der beiden Halogenmethane und $[\text{RCl}]$ und $[\text{RBr}]$ die Konzentrationen der beiden Halogenide. Der gaschromatographische Eichfaktor F (Teil A, Abschn. 1.3.1.2, S. 20) wurde für die unabhängig synthetisierten 1-Adamantyl- und 1-Bicyclo[3.2.2]-nonylhalogenide im Rahmen der Fehlergenauigkeit von 5 - 10 % zu 1.0 bestimmt. Für die 1-Homocubyl-, 1-Bicyclo[2.2.1]heptyl-, 1-Bicyclo[2.2.2]octyl-, 1-Bicyclo[3.2.1]octyl- und die 1- und 3-Homoadamantylhalogenide waren bereits früher Flächenfaktoren bestimmt worden¹¹⁴⁾, die sich nicht sehr stark von 1 unterscheiden. Daher wurde auch für diese Halogenide ein Eichfaktor von 1.0 eingesetzt.

Die Auswertung von Gl. (23) erfolgte graphisch (s. Abb. 8). Für die 8 Brückenkopfradikale läßt sich durch Auftragen von $[\text{CCl}_4]/[\text{CBrCl}_3]$ gegen $[\text{RCl}]/[\text{RBr}]$ gemäß Gl. (24) aus der Steigung $1/\kappa$ und daraus κ ermitteln.

$$(24) \quad \frac{[\text{RCl}]}{[\text{RBr}]} = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{[\text{CCl}_4]}{[\text{CBrCl}_3]}$$

In einigen Fällen entstand zusätzlich Chlorid durch Chlorabstraktion am Bromtrichlormethan. Dies wurde für alle 8 Radikale durch zusätzliche Vergleichsproben ermittelt, in denen CCl_4 durch das gleiche Volumen Benzol ersetzt wurde. Bei der graphischen Auswertung verlief in diesen Fällen die Gerade nicht mehr durch den Nullpunkt. Der Wert für $[\text{RCl}]/[\text{RBr}]$ bei den Vergleichsproben bildete hier den Ordinatenabschnitt.

4. Meßergebnisse

Die folgenden Tabellen enthalten die bei den verschiedenen Temperaturen bestimmten Konkurrenzkonstanten κ sowie die Differenzen der Aktivierungsparameter $\Delta\Delta H^\ddagger$ und $\Delta\Delta S^\ddagger$.

Die κ -Werte wurden in der Form

$$\kappa \pm \sigma$$

angegeben, die $\Delta\Delta H^\ddagger$ - bzw. $\Delta\Delta S^\ddagger$ -Werte in der Form

$$\Delta\Delta H^\ddagger \pm \sigma \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right], \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$$

$$\Delta\Delta S^\ddagger \pm \sigma \left[\text{e.u.} \right], \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$$

Die für die Berechnung der Konkurrenzkonstanten erforderlichen Werte für das Verhältnis Chlorid/Bromid und die Einwaagen der Halogenmethane sind im Experimentellen Teil angegeben.

Für die Berechnung von κ , der Differenzen der Aktivierungsparameter und der Extrapolation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wurde der programmierbare Taschenrechner HP-65 der Fa. Hewlett-Packard in Verbindung mit den speziell angefertigten Programmen

κ , $\Delta\Delta H^\ddagger$, $\Delta\Delta S^\ddagger$ "Ausgleichsgerade"
 σ "Fehlerrechnung zur Ausgleichsgeraden"
 $k_{\text{extr.}}$ "Extrapolation von k-Werten"

verwendet.

Tab. 5. Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte κ im Konkurrenzsystem $\text{CBrCl}_3/\text{CCl}_4$ der Brückenkopfradikale 67 - 74.

Radikal	T [°C]	$\kappa \pm \sigma$	lg κ
 67	50	28 ± 0.4	1.45
	60	28 ± 0.7	1.45
	70	25 ± 1.1	1.40
	80	24 ± 0.7	1.37
 68	70	40 ± 2.2	1.60
	90	34 ± 2.3	1.53
	100	35 ± 0.9	1.54
	110	33 ± 1.3	1.52
 69	50	47 ± 0.9	1.67
	60	49 ± 2.3	1.69
	70	42 ± 3.3	1.63
	80	43 ± 1.7	1.63

Tab. 5. (Fortsetzung)

Radikal	T [°C]	$\kappa \pm \sigma$	lg κ
 70	80	43 $\pm$ 0.9	1.64
	90	40 $\pm$ 1.9	1.60
	100	42 $\pm$ 2.6	1.62
	110	39 $\pm$ 0.7	1.59
	120	39 $\pm$ 2.8	1.59
 71	100	42 $\pm$ 0.7	1.62
	110	42 $\pm$ 1.0	1.62
	120	41 $\pm$ 0.8	1.61
	130	39 $\pm$ 0.6	1.59
	140	38 $\pm$ 0.8	1.58
 72	30	70 $\pm$ 7.2	1.85
	40	74 $\pm$ 5.6	1.87
	60	69 $\pm$ 8.5	1.84
	70	57 $\pm$ 1.8	1.75
 73	90	68 $\pm$ 2.3	1.83
	110	67 $\pm$ 1.2	1.82
	130	62 $\pm$ 2.1	1.80
 74	40	214 $\pm$ 13.2	2.33
	50	209 $\pm$ 20.3	2.32
	60	220 $\pm$ 15.1	2.34
	70	188 $\pm$ 17.3	2.28
	80	170 $\pm$ 12.4	2.23

Tab. 6. Differenzen der Aktivierungsenthalpien $\Delta\Delta H^\ddagger$ und der Aktivierungsentropien $\Delta\Delta S^\ddagger$ der Brückenkopfradikale **67-74** im Konkurrenzsystem $\text{CBrCl}_3/\text{CCl}_4$.

R.	$\Delta\Delta H^\ddagger \pm \sigma \left[\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]$	$\left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$	$\Delta\Delta S^\ddagger \pm \sigma \text{ [e.u.]}$	$\left[\frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right]$
67	1.5 ± 0.37	6.4 ± 1.56	$- 2.0 \pm 1.10$	$- 8.3 \pm 4.60$
68	1.2 ± 0.35	4.9 ± 1.46	$- 3.8 \pm 0.96$	$- 16.1 \pm 4.00$
69	0.9 ± 0.54	4.0 ± 2.28	$- 4.8 \pm 1.61$	$- 20.0 \pm 6.75$
70	0.6 ± 0.26	2.4 ± 1.08	$- 5.8 \pm 0.69$	$- 24.2 \pm 2.90$
71	0.8 ± 0.15	3.2 ± 0.63	$- 5.4 \pm 0.38$	$- 22.6 \pm 1.59$
72	1.1 ± 0.62	4.4 ± 2.58	$- 5.1 \pm 1.92$	$- 21.3 \pm 8.03$
73	0.5 ± 0.11	2.1 ± 0.45	$- 0.7 \pm 0.28$	$- 29.3 \pm 1.19$
74	1.2 ± 0.48	5.0 ± 2.00	$- 6.9 \pm 1.44$	$- 29.0 \pm 6.02$

5. Fehlerbetrachtung

Bei den durchgeführten konkurrenzkinetischen Messungen treten sowohl statistische als auch systematische Fehler auf. Der statistische Fehler, der aus der Streuung der Meßdaten resultiert, wurde für die κ -Werte sowie die $\Delta\Delta H^\ddagger$ - und $\Delta\Delta S^\ddagger$ -Werte in Form der Standardabweichung σ angegeben.

Der systematische Fehler, der durch die Meßmethode vorgegeben ist und damit von den Randbedingungen abhängt, wurde für die gaschromatographische Bestimmung erfahrungsgemäß mit 5 - 10 % angenommen (s. S. 26).

Bei der aufwendigen Arbeitsmethode mit den Glasampullen liegt der (systematische) Fehler ebenfalls in der Größenordnung von 5 - 10 %. Insgesamt muß daher mit einem systematischen Fehler von 10 - 15 % gerechnet werden.

6. Diskussion und Interpretation der erhaltenen Ergebnisse

6.1. Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte

Die Konkurrenzkonstanten des 1-Bicyclo[3.2.1]octyl- (bei 80, 92 und 112 °C), 1-Adamantyl- (62, 80 und 90 °C), 1-Homocubyl (130 °C), 1-Bicyclo[2.2.2]octyl- (80 °C) und eines Gemisches der 1- und 3-Homoadamantylradikale (80 °C) waren schon vor einigen Jahren bestimmt worden¹¹⁴⁾. Bei einem Vergleich mit den in dieser Arbeit erhaltenen Konkurrenzkonstanten sieht man, daß die Werte für das 1-Homocubyl-, 1-Bicyclo[2.2.1]heptyl, 1-Bicyclo[3.2.1]-octyl- und 1-Adamantylradikal mit einer Abweichung von ca. 10 % zufriedenstellend reproduziert wurden. Lediglich für das 1-Bicyclo[2.2.2]octylradikal wurde ein um gut ± 20 % kleiner Wert erhalten. Die Reihenfolge bezüglich der Größe der Konkurrenzkonstanten der sechs Brückenkopfradikale bleibt bei den in dieser Arbeit gemessenen Werte bis auf das 1-Bicyclo[2.2.1]heptyl- und das 1-Bicyclo[3.2.1]octylradikal, die ihre Plätze tauschen, erhalten.

Die Konkurrenzkonstanten der Brückenkopfradikale **67 - 74** erstrecken sich insgesamt über einen Bereich von 25 (1-Adamantyl-, 70 °C) bis 212 (1-Bicyclo[3.2.2]nonyl, 70 °C) während für die π -Radikale und "Nichtbrückenkopf"- σ -Radikale wesentlich größere Konkurrenzkonstanten erhalten wurden (bis über 1500, 70 °C)^{19, 113)}. Die große Selektivität vor allem der π -Radikale wurde auf ihre planare Struktur zurückgeführt¹¹²⁾. Das Absinken der Konkurrenzkonstanten beim Übergang zu den σ -Radikalen und die geringere Selektivität der Brückenkopfradikale wurde durch zunehmende Schwierigkeiten bei der "Einebnung" erklärt. Die deutlich höheren Selektivitäten der flexibleren Brückenkopfradikale **72** und **74**, die im Falle des 1-Bicyclo[3.2.2]nonylradikals die Größenordnung "normaler" σ -Radikale erreicht, werden dadurch verständlich, daß solche Radikale die ebene Geometrie noch erreichen können.

Nach Gl. (25) erhält man aus der Auftragung von $\lg k_{\text{Br}}/k_{\text{Cl}}$ gegen $1/T$ für jedes Radikal eine Gerade, deren Steigung den Un-

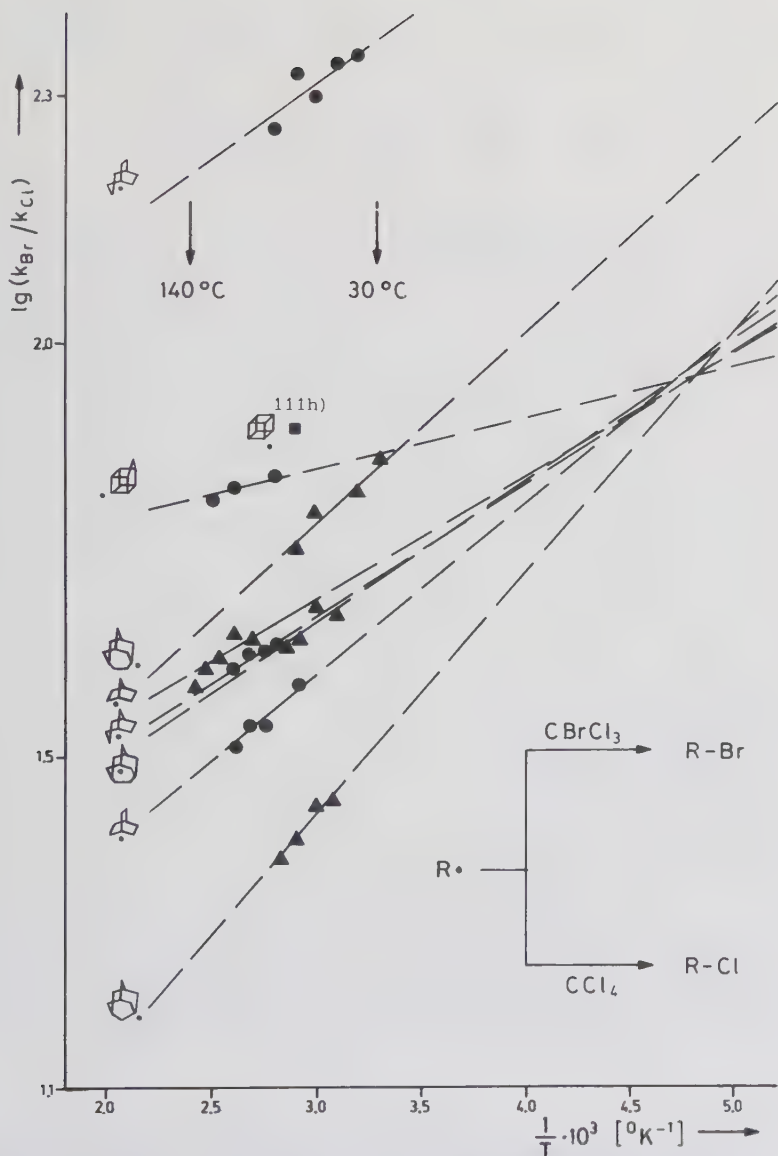


Abb. 16. Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte bei der Halogenabstraktion der Brückenkopfradikale im Konkurrenzsystem Bromtrichlormethan/Tetrachlorkohlenstoff.

terschied der Aktivierungsenthalpien $\Delta H^\ddagger$ und deren Achsenabschnitt den Unterschied der Aktivierungsentropien $\Delta S^\ddagger$ angibt (s. Abb. 16, S. 65).

$$(25) \quad \lg \frac{k_{\text{Br}}}{k_{\text{Cl}}} = \frac{\Delta H_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta H_{\text{Br}}^\ddagger}{2.303 \cdot RT} - \frac{\Delta S_{\text{Cl}}^\ddagger - \Delta S_{\text{Br}}^\ddagger}{2.303 \cdot R}$$

Extrapoliert man die Geraden in Abb. 16 über den Meßbereich hinaus zu tieferen Temperaturen, so gibt es bei -70 bis -100 °C einen Bereich^{*)}, in dem 6 der 8 Geraden zusammentreffen. Lediglich das 1-Bicyclo[3.2.2]nonylradikal (74) und das 3-Homo-adamantylradikal (72) berühren auf Grund ihrer Steigung bzw. ihrer Lage diesen Temperaturbereich nicht. Für die übrigen 6 Brückenkopfradikale läßt sich aus Abb. 16 das Vorliegen einer gemeinsamen isoselektiven Beziehung (ISR) ableiten, deren isoselektive Temperatur β_{is} in diesem Falle überraschenderweise nicht oberhalb sondern unterhalb des Meßbereiches liegt.

Die ermittelten $\Delta H^\ddagger$ -Werte für die 8 Brückenkopfradikale (s. Tab. 6, S. 63) liegen zwischen 0.5 und 1.5 kcal/mol (2.1 und 5.7 kJ/mol), die $\Delta S^\ddagger$ -Werte zwischen -2.6 und -7.7 eu (-10.9 und -32.2 J/mol·K). Alle erhaltenen $\Delta H^\ddagger$ -Werte sind positiv. Die Aktivierungsenthalpie für die Chlorabstraktion aus CCl_4 ($\Delta H_{\text{Cl}}^\ddagger$) ist also in allen Fällen größer als die Aktivierungsenthalpie für die Bromabstraktion aus CBrCl_3 ($\Delta H_{\text{Br}}^\ddagger$). Dies ist wegen der gegenüber der C-Br-Bindung um 18.2 kcal/mol (76.2 kJ/mol) stärkeren C-Cl-Bindung völlig verständlich. Die $\Delta S^\ddagger$ -Werte sind dagegen alle negativ. Die Aktivierungsentropie für die Bromabstraktion ($\Delta S_{\text{Br}}^\ddagger$) ist in allen Fällen größer, also ungünstiger als die Aktivierungsentropie für die Chlorabstraktion ($\Delta S_{\text{Cl}}^\ddagger$). Die entropisch ungünstigere Bromabstraktion wird möglicherweise durch das gegenüber dem Chloratom voluminösere Bromatom verursacht.

^{*)} Wegen des kleinen Temperaturbereiches von 40-50 °C, in dem die Thermolyse der Perester bei der verwendeten kinetischen Meßmethode experimentell durchgeführt werden konnte, ist eine genauere Angabe der isoselektiven Temperatur aus den erhaltenen Meßdaten nicht möglich.

Die Differenzen der Aktivierungsenthalpien $\Delta\Delta H^\ddagger$ für die Brom- und Chlorabstraktion aus XCCl_3 ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$) nehmen in der Reihenfolge 1-Homocubyl, 1-Bicyclo[2.2.1]heptyl, 1-Bicyclo[3.2.1]octyl, 1-Homoadamantyl, 1-Bicyclo[2.2.2]octyl und 1-Adamantyl zu. Für alle 8 Brückenkopfradikale, auch für die auf Grund der größeren Ringe flexibleren Radikale 1-Bicyclo[3.2.2]nonyl (**74**) und 3-Homoadamantyl (**72**) sind die $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Wert mit maximal 1.5 kcal/mol (5.7 kJ/mol) allerdings deutlich kleiner als für die bisher untersuchten π - und σ -Radikale ($\Delta\Delta H^\ddagger$ maximal 8.8 kcal/mol = 37 kJ/mol)^{19)*}.

Der Wert der Konkurrenzkonstanten κ nimmt dagegen in der oben genannten Reihenfolge ab. Diese Reihenfolge der Selektivitätswerte ist überraschend, da die Vorderseitenspannung (front strain) zunimmt¹¹⁹⁾ und die innere Spannung (internal strain) der polycyclischen Brückenkopfradikale in der gleichen Reihenfolge abnimmt¹⁰⁸⁾. Daher sollte auch die Radikalreaktivität bei der Produktbildung abnehmen und entsprechend dem RSP die Selektivität zunehmen. Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich erklären, wenn man berücksichtigt, daß die erhaltene isoselektive Temperatur β_{is} mit ca. -70 bis -100 °C weit unterhalb des Meßbereiches liegt. Unterhalb -100 °C wäre die Selektivitätsreihenfolge der untersuchten Brückenkopfradikale gerade umgekehrt. Das selektivste Radikal bei höheren Temperaturen, das 1-Homocubylradikal (**73**) sollte unterhalb β_{is} zum unselektivsten Radikal werden. Für diejenigen Radikale, für die eine Selektivitätsumkehr nachgewiesen wurde¹⁹⁾ liegen die isoselektiven Temperaturen weitaus höher (+60 bzw. +50 °C).

Betrachtet man eine planare Darstellung des dreidimensionalen Formelbildes der vier bicyclischen Brückenkopfradikale, so sieht man, daß in der Reihenfolge **71**, **70**, **68**, **74** die Ringe am

*) Bei den früher untersuchten π - und "Nichtbrückenkopf- σ -Radikalen" macht der Enthalpietherm $\Delta\Delta H^\ddagger$ maximal 50 % der Energiedifferenz zwischen der C-Cl- und der C-Br-Bindung aus, bei den Brückenkopfradikalen sind es unter 10 %.

radikalischen Zentrum immer größer werden^{*)}.



71



70



68



74

2 Fünfringe

1 Fünfring
1 Sechsring

2 Sechsringe

1 Sechsring
1 Siebenring

Beim Übergang vom 1-Bicyclo[2.2.1]heptylradikal über das 1-Bicyclo[3.2.1]octyl- zum 1-Bicyclo[2.2.2]octylradikal wird eine ringspannungsfreie sp^3 -Konfiguration am radikalischen Zentrum erreicht. Der Einbau einer weiteren Methylengruppe im 1-Bicyclo[3.2.2]nonylssystem führt zu einer Winkelaufweitung. Der Wert der Konkurrenzkonstanten κ nimmt in der Reihenfolge **71, 70, 68** von 44 auf 32 ($T = 110^\circ\text{C}$) ab, steigt dann aber beim 1-Bicyclo[3.2.2]nonylradikal (**74**) überraschenderweise auf weit über 100 an^{**) .}

In der Reihe der tricyclischen Brückenkopfradikale **67, 69, 72** nimmt die Selektivität in dieser Reihenfolge zu. Dies läßt sich ebenfalls mit einer zunehmenden Vergrößerung der Ringe am radikalischen Zentrum und der damit verbundenen größeren Flexibilität der Brückenkopfradikale erklären.



67



69



72

3 Sechsringe

2 Sechsringe
1 Siebenring

2 Siebenringe
1 Sechsring

^{*)} Sechsringe liegen bei den bicyclischen Systemen **70, 68** und **74** in der energetisch etwas ungünstigeren Wannenform vor, während sie bei den tricyclischen Systemen die stabilere Sesselform einnehmen.

^{**) Auf 110°C extrapolierte Wert.}

Interessant wäre eine Ausweitung der Selektivitätsmessungen auf weitere Brückenkopfradikale, um zu allgemeineren Aussagen zu kommen. Für Radikale mit deutlicher Ringspannung, möglicherweise schon im 3-Noradamantylnradikal (75) hervorgerufen durch die fehlende Methylenbrücke, läßt sich aus den vorlie-



75

genden Messungen eine höhere Konkurrenzkonstante und ein ähnlicher $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Wert wie für die entsprechenden Radikale ohne diese Ringspannung (in diesem Fall das 1-Adamantylnradikal) voraussagen (s. 71, 70, 68). Ähnliches gilt auch für das 1-Bicyclo[2.1.1]hexylsystem und ähnlich sehr stark gespannten polycyclische Brückenkopfradikale.

Auf der anderen Seite sind für sehr flexible Radikale wie z.B. das bicyclische 1-Bicyclo[3.3.2]decylradikal (76) und ähnliche bi- und tricyclische Systeme sehr große Konkurrenzkonstanten



76

und sehr große $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Werte zu erwarten. Zur ISR der "starren" Brückenkopfradikale aber sollten auch weitere flexible Systeme genauso wenig gehören wie die bereits untersuchten Radikale 72 und 74.

Die aus der Extrapolation der Geraden in Abb. 16 (S. 65) erhaltene isoselektive Temperatur für 6 Brückenkopfradikale spricht für eine gemeinsame isoselektive Beziehung dieser Teilchen. Neben dem $\lg \kappa / 1/T$ -Diagramm (s. Abb. 16) läßt sich durch Auftragen der Logarithmen der Konkurrenzkonstanten bei 2 unterschiedlichen Temperaturen (40 und 140 °C) (Abb. 17) das Vorliegen einer gemeinsamen isoselektiven Beziehung statistisch korrekt überprüfen¹⁸⁾. Die in Tab. 7 angegebenen Selektivitätswerte wurden mit Hilfe der aus den Rechenprogrammen erhaltenen Geradengleichung auf die gewünschte Temperatur extrapoliert.

Tab. 7. Selektivitätswerte der Brückenkopfradikale **67 - 74** im Konkurrenzsystem $\text{CBrCl}_3/\text{CCl}_4$ bei 40 und 140 °C.

Radikal	$\lg \kappa$ (40 °C)	$\lg \kappa$ (140 °C)
67	1.47	1.22
68	1.66	1.46
69	1.70	1.54
70	1.67	1.58
71	1.71	1.58
72	1.85	1.67
73	1.88	1.80
74	2.34	2.14

Mit Ausnahme des 1-Bicyclo[3.2.2]nonylradikals (**74**) und weniger drastisch des 3-Homoadamantylradikals (**72**) liegen die übrigen 6 Brückenkopfradikale auf einer Geraden. Auch diese Auftragung weist wie Abb. 16 auf eine gemeinsame isoselektive Beziehung der 6 Brückenkopfradikale **67 - 71** und **73** hin. Ein eindeutiger Schluß auf eine gemeinsame ISR aus dem bei 2 verschiedenen Temperaturen gegeneinander aufgetragenen $\lg \kappa$ -Werten kann aber nur dann gezogen werden, wenn die Temperaturvariation einen großen Einfluß auf die Selektivitätswerte hat. Dies ist bei den Brückenkopfradikalen nicht der Fall (s. Tab. 5, S. 61/62). Die κ - bzw. $\lg \kappa$ -Werte dagegen sind weitaus genauer bestimmbar als die durch Extrapolation ermittelten Differenzen der Aktivierungs-

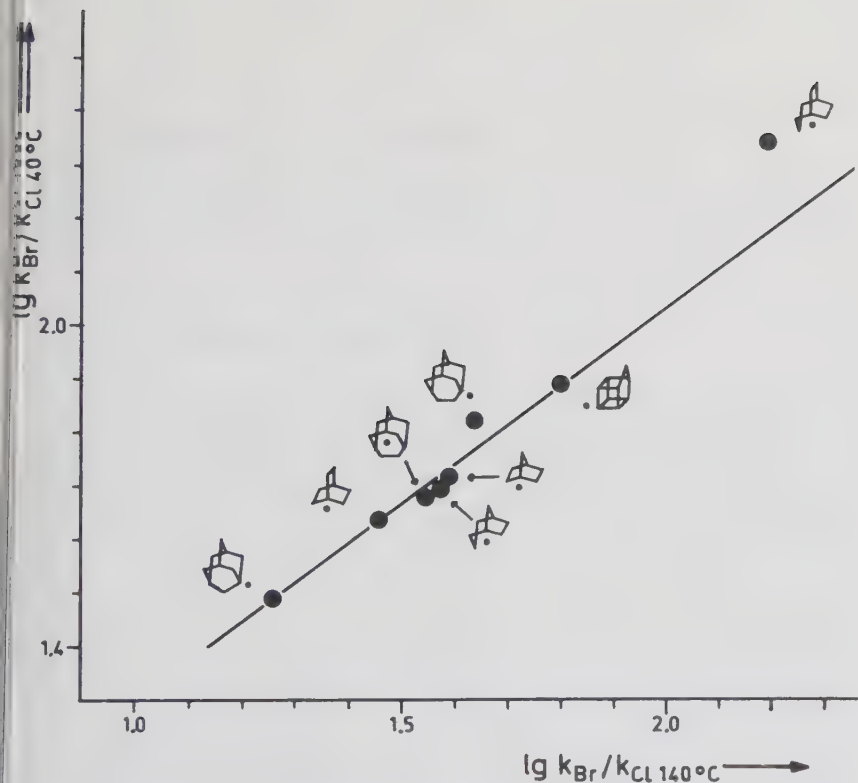


Abb. 17. Überprüfung der ISR durch Auftragen der Logarithmen der Konkurrenzkonstanten bei 40 und 140 °C.

parameter. Dem aus Abb. 16 erhaltenen Hinweis auf eine gemeinsame ISR muß daher eine größere Bedeutung beigemessen werden.

Wegen der stark exothermen Halogenübertragung sollte der frühe Übergangszustand dieser Reaktion auf Grund des HAMMOND-Prinzips¹⁴⁾ dem Ausgangsradikal ähnlich sein. Ein Vergleich zwischen den Differenzen der Aktivierungsparameter der früher untersuchten π - und σ -Radikale und denen der Brückenkopfradikale zeigt, daß bei ersteren die $\Delta\Delta H^{\ddagger}$ -Wert generell größer sind und die Variation der $\Delta\Delta S^{\ddagger}$ -Werte einen deutlich größeren Bereich überstreicht¹⁹⁾. Formal sollte daher nach Gl. (20) auch die

isoselektive Temperatur von Brückenkopfradikalen tiefer liegen, wie dies ja auch der Fall ist.

$$(20) \quad \Delta\Delta H^\ddagger = \beta_{is} \cdot \Delta\Delta S^\ddagger + C$$

Eine generelle theoretische Begründung für den Zusammenhang zwischen der Lage der isoselektiven Temperatur und den Differenzen der Aktivierungsparameter aber ist aus den erhaltenen Werten nicht ablesbar.

6.2. Vorderseitenspannung von Brückenkopfradikalen

Eine quantitative Deutung sterischer Einflüsse auf die Geschwindigkeit und die Gleichgewichtslage chemischer Reaktionen z.B. durch lineare freie Enthalpiebeziehung (LFER)^{9b)} ist wegen der komplexen Struktur der bekannten sterischen Substituentenparameter schwierig. Bei der Herleitung neuer sterischer Substituentenkonstanten für die Vorderseitenspannung, die sterische Abstoßung der angreifenden oder austretenden Gruppe einer Reaktion, wurden die Differenzen der Bildungsenthalpien entsprechend der *tert.*-Butyl- und Methylderivate als φ_f -Werte definiert¹¹⁹⁾. Grundlage dieser Berechnungen war die Tatsache, daß bei verschiedenen Reaktionen eine lineare Beziehung zwischen der Änderung der freien Aktivierungsenthalpie und der Änderung der Spannungsenergie zwischen Grundzustand und Übergangszustand festgestellt worden war¹¹⁹⁾. Häufig wird die Vorderseitenspannung (front strain) als dominierender Faktor für die Reaktivität angesehen.

Auch der Radikaleinfang im Konkurrenzsystem $\text{CBrCl}_3/\text{CCl}_4$ wird von den sterischen Parametern gelenkt¹⁴¹⁾. Durch Korrelation der aus der Halogenabstraktion erhaltenen Differenzen der Aktivierungsenthalpien $\Delta\Delta H^\ddagger$ mit den aus den Differenzen der Bildungsenthalpien erhaltenen sterischen Parameter φ_f erhielt man für π - und σ -Radikale zwei verschiedene Geraden unterschiedlicher Lage und Steigung¹²⁰⁾. Für σ -Radikale, deren Kohlenstoffatome im Gegensatz zu den π -Radikalen weder im Radikal noch bei den zur Berechnung der φ_f -Werte verwandten Kohlenwasser-

stoffe eine planare Konfiguration besitzen, ergab sich im $\Delta H^\ddagger/\varphi_f$ -Diagramm eine Gerade mit geringerer Steigung als für die π -Radikale. Hieraus wurde für die σ -Radikale eine größere Vorderseitenspannung abgeleitet als für die zur Berechnung der φ_f -Werte verwandten abgewinkelten Kohlenwasserstoffe.

Für den Übergangszustand der Halogenabstraktion bedeutet dies, daß die π -Radikale (sp^2) eine stärkere Abstoßung auf die Halogenüberträger XCl_3 ($X = Cl, Br$) ausüben als die σ -Radikale (sp^3). Diese unterschiedlichen sterischen Effekte weisen auf die geringe oder fehlende Pyramidalisierung der π -Radikale hin und legen eine fast ebene Struktur nahe.

In diesem Zusammenhang war das Verhalten von Brückenkopfradikalen wegen ihrer starren Geometrie von Interesse. In Abb. 18 (S. 74) wurden die ebenfalls im Konkurrenzsystem $CBrCl_3/CCl_4$ ermittelten $\Delta H^\ddagger$ -Werte für die 8 gemessenen Brückenkopfradikale sowie deren von BECKHAUS berechneten φ_f -Werte neben den bereits bekannten $\Delta H^\ddagger$ - und φ_f -Werten¹²⁰⁾ für einige π - und σ -Radikale aufgetragen. Die Brückenkopfradikale bilden eine eigene Gerade, wobei eine größere Streuung der Werte um diese Gerade als bei den π - und σ -Radikalen feststellbar ist.

Die noch kleinere Steigung dieser Geraden bedeutet, daß bei Brückenkopfradikalen die Vorderseitenspannung im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen, die bei der Berechnung der φ_f -Werte verwandt wurden, entschieden geringer ist. Diese Tatsache ist wegen der erzwungenen " sp^3 "-Struktur der Brückenkopfradikale verständlich. Auch für den Übergangszustand der Halogenabstraktion daraus ableitbare noch kleinere Abstoßung der Radikale auf die Halogenüberträger läßt sich mit ihrer relativ starren Struktur gut erklären.

Eine weitere Erklärung für die kleiner werdende Steigung im $\Delta H^\ddagger/\varphi_f$ -Diagramm beim Übergang von den π - zu den σ -Radikalen könnten unterschiedliche Stärken der Bindungswechselwirkungen bei der Halogenidbildung sein.

Da die sp^3 -Hybridorbitale der σ -Radikale größer sind als die p-Orbitale¹⁴²⁾ der π -Radikale, führen sie zu einem größeren positiven Überlappungsintegral¹⁴³⁾. Bei den

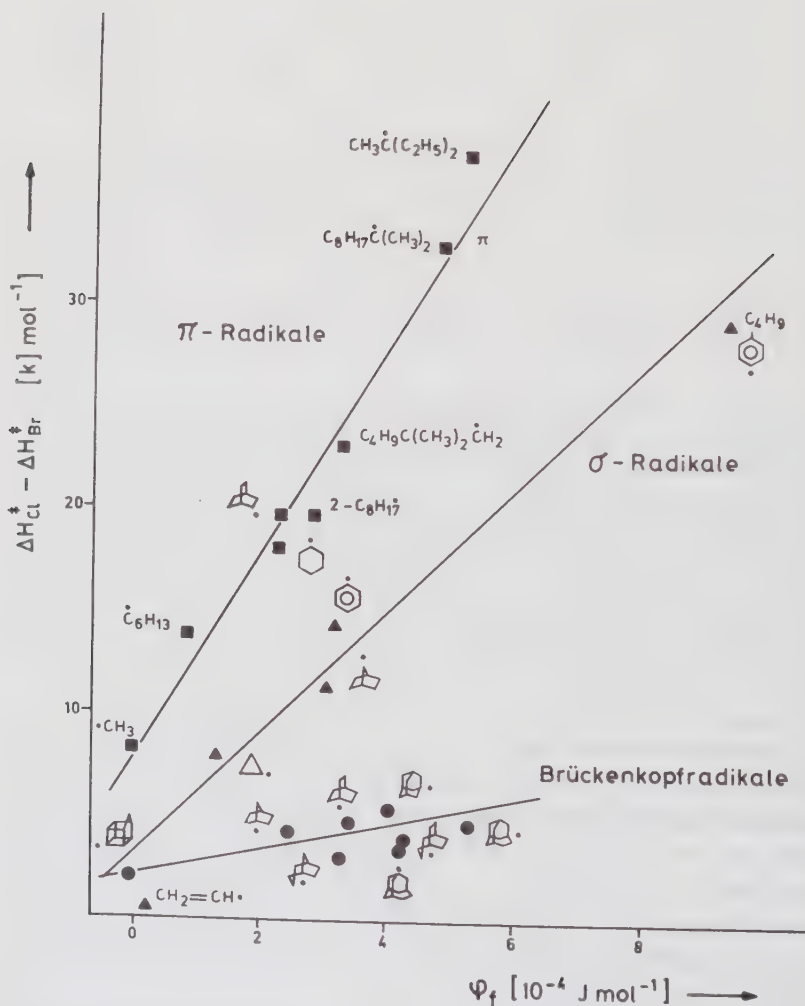


Abb. 18. Abhängigkeit der Differenzen der Aktivierungsenthalpien $\Delta H_{Br}^{\ddagger} - \Delta H_{Cl}^{\ddagger}$ der Halogenabstraktion von den aus den Bindungsenthalpiedifferenzen berechneten Vorderseitenspannungen Ψ_f .

Tab. 8. φ_f -Werte der Brückenkopfradikale 67 - 74.

Radikal	67	68	69	70
φ_f	4.08	3.48	4.28	3.35

Radikal	71	72	73	74
φ_f	2.56	5.33	- 0.03	4.33

σ -Radikalen könnte die Bindungswechselwirkung bei der Halogenidbildung "gerichteter" und damit besser sein als bei den kleineren Orbitalen der π -Radikale. Dieser Effekt könnte sich im Fall der starren Brückenkopfradikale verstärkt auswirken. Eine solche Interpretation könnte auch die beobachtete Abnahme der Selektivitätswerte (s. S. 64) erklären. Denn je größer die Möglichkeit zur Überlappung für ein einmal gebildetes Radikal ist, um so unwesentlicher könnten die vorhandenen geringen Unterschiede der entropischen bzw. der enthalpischen Effekte sein.

Brückenkopfradikale unterscheiden sich deutlich durch ihre Lage im $\Delta\Delta H^\ddagger/\varphi_f$ -Diagramm von den bisher untersuchten π - und σ -Radikalen. Die geringe Steigung der Geraden, die die Brückenkopfradikale bilden, läßt sich mit einer geringeren Vorderseitenspannung im Vergleich zu den zur Berechnung der φ_f -Werte verwandten abgewinkelten Kohlenwasserstoffe erklären.

Wie sich auch aus der relativen großen Streubreite in Abb. 18 ablesen läßt, sind die Begriffe π - und σ -Radikal erwartungsgemäß nicht deutlich voneinander trennbar. Der Übergang zwischen beiden ist vielmehr fließend. Gerade am Beispiel der Brückenkopfradikale läßt sich zeigen, daß wenn zusätzliche Einflüsse dominieren (wie z.B. die starre Geometrie), auch innerhalb der σ -Radikale deutliche Unterschiede auftreten können.

6.3. Vergleich von Bildungsgeschwindigkeit, Selektivität und Stabilität von Brückenkopfradikalen

Die Bildungsgeschwindigkeit von Radikalen wurde häufig bei der Perester-^{111,114)} und Diazethermolyse^{110,111a)} untersucht. Da der Übergangszustand der Peresterthermolyse relativ früh auf der Reaktionskoordinate liegt⁹⁷⁾, ähnelt er nach dem HAMMOND-Prinzip dem Grundzustand. Der relativ späte Übergangszustand bei der Thermolyse der Azoalkane ist dagegen schon weitgehend den entstehenden Radikalen ähnlich⁹⁷⁾.

Bei einer Stabilitäts-Selektivitäts-Diskussion freier Radikale wurde festgestellt, daß in einigen Fällen eine Beziehung zwischen der Differenz der freien Aktivierungsenthalpie im Konkurrenzsystem $\text{CBrCl}_3/\text{CCl}_4$ und der Differenz der Reaktionsenthalpien der Halogenübertragung besteht¹¹²⁾. Ein quantitativer Zusammenhang zwischen Peresterstabilität und Radikalselektivität ließ sich aber nicht finden¹¹³⁾. Eine qualitative Beziehung für die Stabilität von Brückenkopfradikalen wurde bei ihrer Bildungsgeschwindigkeit aus den entsprechenden Perestern^{111a-f)}, den Halogeniden^{145,146)} und den Kohlenwasserstoffen¹⁴⁷⁾ abgeleitet. In allen Fällen wurden starre Brückenkopfradikale, z.B. das 1-Bicyclo[2.2.1]heptylradikal (71), nur schwer, flexiblere Brückenkopfradikale, z.B. das 3-Homoadamantylnradikal (72), relativ leicht gebildet. Auch auf die relativ niedrige Selektivität von Brückenkopfradikalen im Konkurrenzsystem $\text{CBrCl}_3/\text{CCl}_4$ und ihre geringe Temperaturabhängigkeit war schon früher hingewiesen worden^{112,121)}.

Zum Vergleich der Bildungsgeschwindigkeit und der Abreaktion der Brückenkopfradikale wurden in den Abb. 19 und 20 die Logarithmen der Selektivitätswerte im Konkurrenzsystem $\text{CBrCl}_3/\text{CCl}_4$ gegen die Thermolysekonstanten der entsprechenden Brückenkopferester bzw. Brückenkopfdiazene aufgetragen (s. Tab. 9, S. 79). In beiden Fällen liegt das 1-Bicyclo[3.2.2]nonylradikal (74) weit außerhalb eines Bereiches, in dem sich die übrigen Brückenkopfradikale ohne eine deutliche Korrelation befinden. Ein Zusammenhang zwischen Bildungsgeschwindigkeit und Selektivität besteht also nicht.

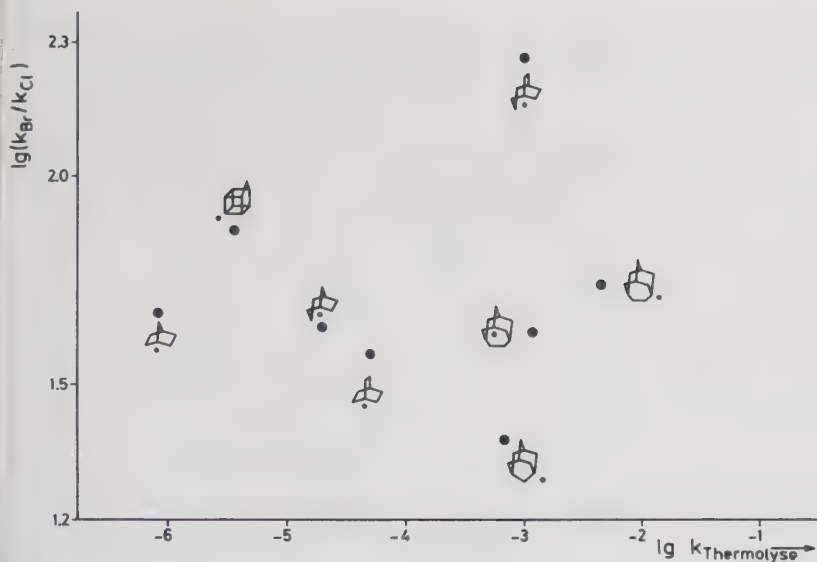


Abb. 19. Beziehung zwischen den Konkurrenzkonstanten bei der Halogenabstraktion im Konkurrenzsystem $CBrCl_3/CCl_4$ und den Reaktionsgeschwindigkeiten der Peresterthermolyse.

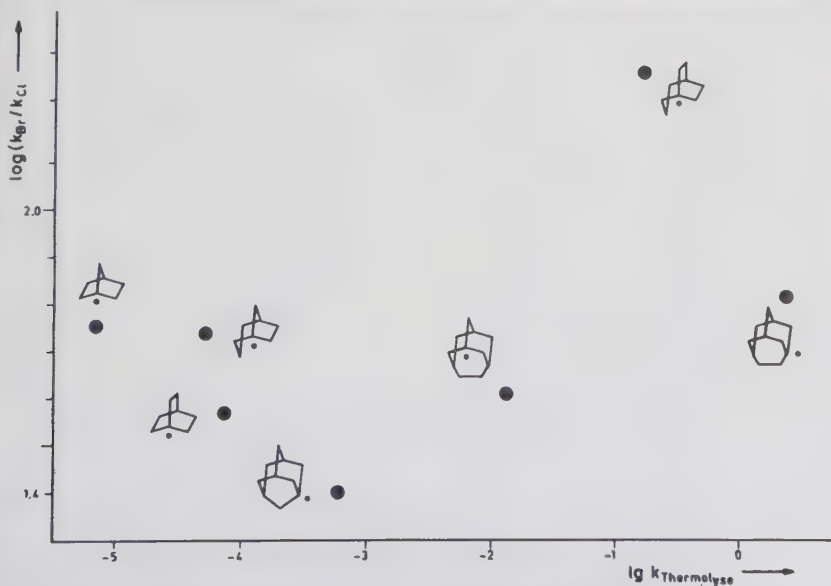


Abb. 20. Beziehung zwischen den Konkurrenzkonstanten κ und den Thermolysekonstanten der Brückenkopfdiazene.

In Abb. 21 wurden die Aktivierungsparameter für die Bildung der Brückenkopfradikale aus den Percarbonsäure-*tert.*-butylestern gegen die sterischen Parameter φ_f aufgetragen. Sehr ähnliche Diagramme erhält man beim Auftragen der Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ bzw. der Reaktivität $\lg k$ gegen die sterischen Parameter φ_f . Die Werte für $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ und $\lg k$ sind in Tab. 10 (S. 79) angegeben.

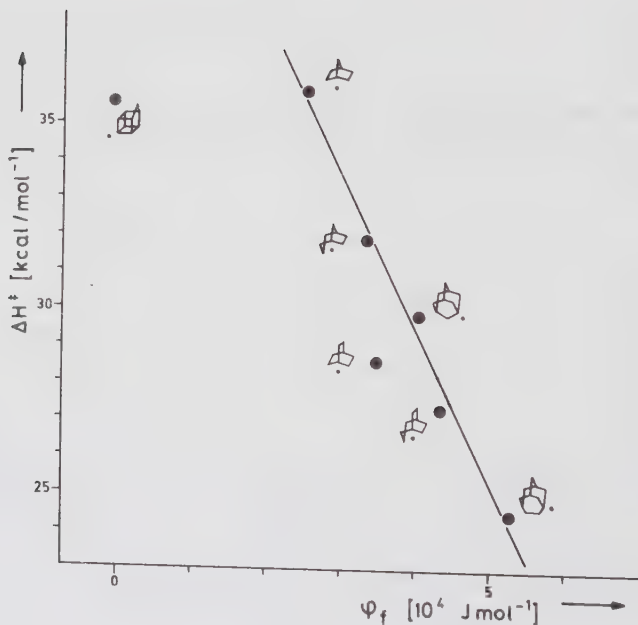


Abb. 21. Beziehung zwischen den Aktivierungsenthalpien $\Delta H^\ddagger$ und den sterischen Parametern φ_f der Brückenkopfradikale 67, 68, 70 - 74.

Tab. 9. Selektivitätswerte der Brückenkopfradikale **67-74** im Konkurrenzsystem $\text{CBrCl}_3/\text{CCl}_4$ und Thermolysekonstanten der entsprechenden Perester bzw. Diazene.

Radikal	$\lg \kappa^*)$	$\lg k_{\text{PE}}^{**})$	Lit.	$\lg k_{\text{Azo}}^{***})$	Lit.
67	1.35	- 3.16	111e)	- 3.21	110)
68	1.57	- 4.29	111e)	- 4.12	110)
69	1.63	- 2.95	111a)	- 1.88	110)
70	1.63	- 4.70	114)	- 4.27	110)
71	1.65	- 6.08	111e)	- 5.12	110)
72	1.77	- 2.32	111a)	+ 0.38	110)
73	1.84	- 5.46	114)	-	-
74	2.25	- 3.00	111a)	- 0.77	110)

*) Mit Hilfe der Geradengleichung auf 80 °C extrapoliert.

**) PE = Perester, auf 80 °C extrapoliert.

***) Azo = Diazen, auf 300 °C extrapoliert.

Tab. 10. Aktivierungsparameter $\Delta H^\ddagger$, $\Delta S^\ddagger$ für die Bildung der Brückenkopfradikale **67, 68, 70-74** aus den entsprechenden Percarbonsäure-*tert.*-butylestern.

Radikal	$\Delta H^\ddagger$ [kcal/mol]	$\Delta S^\ddagger$ [e.u.]	Lit.
67	29.8	11.1	111e)
68	28.7	2.8	111e)
70	31.9	10.0	114)
71	35.9	14.8	111e)
72	24.5	- 0.7	111a)
73	35.6	17.0	114)
74	27.3	4.6	111a)

Für die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ erhält man eine sehr gute Korrelation mit den sterischen Parametern φ_f . Weit außerhalb liegt das pentacyclische 1-Homocubylradikal (**73**), während sich dieses Radikal bei den Selektivitätsmessungen nicht von den übrigen Brückenkopfradikalen unterscheidet. Die sich bei Selektivitäts-

messungen dagegen teilweise drastisch unterscheidenden flexibleren Radikale **72** und **74** ordnen sich sehr gut ein.

Die Thermolysegeschwindigkeit - die Bildungsgeschwindigkeit der Radikale - wird durch die Abschirmung der Radikalzentren durch die Wasserstoffatome der benachbarten Methylengruppe beeinflusst (Vorderseitenspannung)*). Für das stark gespannte 1-Homocubylradikal ist dieser Effekt naturgemäß am geringsten. Hieraus resultiert der sehr kleine φ_f -Wert, während die hohe Aktivierungsenthalpie durch die große Winkelspannung hervorgerufen wird.

Bei den durchgeführten Selektivitätsmessungen dagegen - der stark exothermen Reaktion bei der Halogenübertragung auf die Kohlenstoffradikale - ist der Einfluß der Vorderseitenspannung zwar vorhanden, aber für "starre" und "flexiblere" Radikale nicht prinzipiell verschieden (s. Abb. 18, S. 74). Dies ist ein weiterer Hinweis auf eine nicht so streng fixierte Planarität freier Radikale. Unterschiede zwischen flexiblen und starren Brückenkopfradikalen lassen sich aber neben der Untersuchung der isoselektiven Beziehung (s. Abb. 16, S. 65) zumindest für das 1-Bicyclo[3.2.2]nonylradikal aus der Thermolyse des Peresters bzw. des Diazens aus Abb. 19 und 20 (S. 77) ablesen.

Die Korrelationen Abb. 19/20 bzw. Abb. 21 (S. 78) zeigen, daß - wie eigentlich zu erwarten - bei Reaktivitäts- (Messung der Bildungsgeschwindigkeit) und Selektivitätsmessungen (Messung der Reaktionen der Radikale) zwei völlig verschiedene Einflüsse dominieren.

Bei der Korrelation der Thermolysekonstanten von Brückenkopfdiazenen gegen Solvolysiskonstanten der entsprechenden Brückenkopfbromide wurden in einer Art LFER zwei Geraden unterschiedlicher Lage und Steigung erhalten^{11a)}. Während auf einer Geraden starre Brückenkopfradikale lagen (von den in dieser Arbeit untersuchten: **67**, **68**, **70**, **71**) bildeten die flexibleren Brückenkopfradikale (z.B. **72**, **74**, **69** sowie das *trans*- und *cis*-Dekalinradikal) eine zweite Gerade. Bei der Diskussion dieses

*) Radikalstabilisierende Effekte haben einen relativ geringen Einfluß auf die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ der Radikalbildungsgeschwindigkeit.

Ergebnisses wurden die beiden unterschiedlichen Geraden als deutlicher Hinweis auf einen Wechsel im Reaktionsmechanismus bei der Thermolyse der entsprechenden Azoverbindungen gedeutet^{111a)}. Zumindest aber lassen sich auch bei diesen Untersuchungen zwei Arten von Brückenkopfradikalen unterscheiden: starre und flexible.

Eine gemeinsame Diskussion der Eigenschaften aller Brückenkopfradikale erscheint daher insgesamt gesehen wenig sinnvoll. Sie muß sich auf diejenigen Brückenkopfradikale beschränken, für die eine gemeinsame ISR gilt.

7. Zusammenfassung

1. Aus polycyclischen Carbonsäuren wurden die Säurechloride und die Percarbonsäure-*tert.*-butylester hergestellt. 6 Carbonsäuren wurden nach mehrstufigen Literaturvorschriften synthetisiert.
2. Selektivitätsdaten für 8 Brückenkopfradikale, die aus den entsprechenden Perestern in Gegenwart von $\text{CBrCl}_3/\text{CCl}_4$ erzeugt wurden, ließen sich in einem Temperaturbereich von 40 - 50 °C bestimmen.
3. Die Konkurrenzkonstanten und ihre Temperaturabhängigkeit wurden erstmals für das 1-Bicyclo[3.2.2]nonyl- und das 1-Homoadamantylsystem bestimmt.
4. Für sechs Brückenkopfradikale wurde eine gemeinsame isoselektive Beziehung mit einem isoselektiven Temperaturbereich von -70 bis -100 °C gefunden. Die Gründe für das Abweichen des 1-Bicyclo[3.2.2]nonyl- und des 3-Homoadamantylradikals wurden diskutiert.
5. Die Korrelation der aus der Temperaturabhängigkeit der Konkurrenzkonstanten bestimmten $\Delta\Delta H^\ddagger$ -Werte mit den sterischen Parametern φ_f lieferte neben den π - und den untersuchten "Nicht-Brückenkopf"- σ -Radikalen eine eigene Gerade für Brückenkopfradikale.

6. Ein Vergleich der Selektivitätswerte der Brückenkopfradikale mit den entsprechenden Reaktivitätsdaten aus der Radikalbildung der Diazen- bzw. Peresterthermolyse ergab, daß keine Korrelation zwischen der Bildungsgeschwindigkeit der Brückenkopfradikale und ihrer Selektivität besteht. Dagegen ergab sich für die Aktivierungsenthalpien $\Delta H^\ddagger$ mit Ausnahme des 1-Homocubylradikals eine gute Korrelation mit den ϕ_f -Werten.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die im experimentellen Teil angegebenen physikalischen Daten wurden mit folgenden Geräten gemessen:

IR-Spektren:

IR 5 A, Infrared Spectrometer, Fa. Beckman

PE 457, Infrared Spectrometer, Fa. Varian

¹H-NMR-Spektren:

T-60, NMR-Spektrometer, Fa. Varian

EM-390, NMR-Spektrometer, Fa. Varian

Bei den ¹H-NMR-Spektren wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett vom Dublett, m = Multiplett, mc = beim angegebenen δ -Wert zentriertes Multiplett.

¹³C-NMR-Spektren:

XL-100, NMR-Spektrometer, Fa. Varian

Gaschromatogramme:

F 20 B, Fraktometer (FID), Fa. Perkin-Elmer

Brechungsindices:

Abbe-Refraktometer, Fa. Zeiss

Schmelzpunkte:

Schmelzpunktsapparatur nach Dr. Tottoli, Fa. Büchi

Die Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

1. Synthese der DIELS-ALDER-Addukte

1.1. Reinigung der Dienophile

1.1.1. Maleinsäureanhydrid (5)

Maleinsäureanhydrid-Schuppen wurden aus frisch über eine Al_2O_3 -Säule chromatographiertem Chloroform umkristallisiert.

Schmp. $52 - 53^\circ\text{C}$ (Lit.¹⁴⁷) 52.8°C).

IR (KBr): 3060 (C-H), 1850 , 1775 (C=O), 1585 cm^{-1} (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.13$ (s).

1.1.2. p-Benzochinon (6)

Käufliches p-Benzochinon (Aldrich) wurde im Wasserstrahlvakuum (Ölbad $60 - 70^\circ\text{C}$) sublimiert.

Schmp. $112 - 114^\circ\text{C}$ (Lit.¹⁴⁷) $115 - 116^\circ\text{C}$).

IR (KBr): 3050 (C-H), 1640 (C=O), 1590 cm^{-1} (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.82$ (s).

1.2. Synthese und Reinigung der Diene

1.2.1. Cyclopentadien (1a)

Dicyclopentadien (Merck-Schuchardt) wurde durch Erhitzen mit einer Pilzheizhaube (Stufe 2) bei Normaldruck gecrackt und über eine Silbermantelkolonne abdestilliert. Cyclopentadien wurde in einer mit Eis gekühlten Vorlage über CaCl_2 aufgefangen.

Sdp. $39 - 41^\circ\text{C}$ (Lit.¹⁴⁷) $41 - 42^\circ\text{C}$).

1.2.2. Tetrachlorcyclopentadien^{153,154}) (1b)

Eine Lösung von 40 ml (0.34 mol) Hexachlorcyclopentadien in 150 ml Eisessig versetzte man innerhalb von 45 min unter heftigem Rühren mit 40 g (0.61 mol) Zinkstaub (Temp. < 20 °C). Das Reaktionsgemisch wurde unter Rühren in 400 ml Wasser von 50 °C eingetragen und vom Zinkstaub abgesaugt. Aus dem nach Aufarbeitung des Rückstandes isolierten Produkt erhielt man nach der Umkristallisation aus Methanol 27.7 g (36 %) Tetrachlorcyclopentadien (Lit.¹⁵³) 60 %).

Nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (60 - 70 °C) hatte das Produkt einen Schmp. von 62 - 63 °C (Lit.¹⁵³) 63.5 - 64 °C, Lit.¹⁵⁴) 62 - 63 °C).

1.2.3. Butadien-1-carbonsäuremethylester (3c)

a) Butadien-1-carbonsäure^{148,149})

200 ml (3.0 mol) Acrolein wurden mit 250 g (2.4 mol) Malonsäure in 350 ml Pyridin bei 80 °C umgesetzt. Die gelbe Lösung wurde auf 1500 g Eis gegeben und mit 175 ml konzentrierter Schwefelsäure angesäuert. Nach dem Ausschütteln mit Methylenchlorid wurde die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der tiefbraune Rest wurde mit Eiswasser gewaschen und in 700 ml Wasser bei 75 °C unter Zugabe von 1.5 g Hydrochinon gelöst. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgenutscht und im Vakuum getrocknet. Durch Eindampfen der wäßrigen Phase konnten insgesamt 66.9 g (28 %, Lit.¹⁴⁸) 50 %) Butadien-1-carbonsäure isoliert werden.

Schmp. 70 - 73 °C (Lit.¹⁴⁸) 73 - 75 °C, Lit.¹⁴⁹) 72 °C).

IR (KBr): 1650 (C=O), 1598 cm⁻¹ (C=C).

b) Butadien-1-carbonsäuremethylester^{150,151}) (3c)

7.9 g (70 mmol) Säure wurden in 30 ml Äther gelöst und mit 3.0 g (70 mmol) Diazomethan - hergestellt aus p-Toluolsulfonylmethylnitrosamid¹⁵²) - portionsweise versetzt und umge-

schüttelt. Die farblose Lösung wurde mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ester **3c** über eine Brücke unter Kühlen der Vorlage destilliert.

Ausb. 3.5 g (44 %, Lit.¹⁵⁰) 61 %).

Sdp. 37 - 40 °C/12 Torr (Lit.¹⁵⁰) 36 - 38 °C/10 Torr,
Lit.¹⁵¹) 77 - 80 °C/25 Torr).

n_D^{20} 1.4841 (Lit.¹⁵⁰) 1.4833).

IR (KBr): 2950 (C-H), 1720 (C=O), 1645, 1600 cm^{-1} (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.72 (s, OCH_3), 5.38 - 7.48 (m, 5 H).

1.2.4. 1-Chlorbutadien¹⁵⁵) (**1d**)

50 g (0.4 mol) frisch destilliertes 1,4-Dichlor-2-buten wurden mit 100 ml (1.8 mol) Kaliumhydroxid in einem Rundkolben mit aufgesetzter Destillationsbrücke auf 100 °C erhitzt. Bei der heftig einsetzenden Reaktion destillierten 44.7 g rohes 1-Chlorbutadien ab, die über eine Füllkörperkolonne fraktioniert und über Hydrochinon aufbewahrt wurden.

Ausb. 25.1 g (28 %, Lit.¹⁵⁵) keine Angabe).

Sdp. 66 - 68 °C (Lit.¹⁵⁵) 66 - 67 °C).

Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich (SE 30/15 %/ 1 m, 70 °C, 15 min).

Cyclohexadien (**2**) (Aldrich), Butadien (**3b**) (Fluka), 1-Methoxybutadien (**3a**) (Aldrich), 2,3-Dimethylbutadien (**3e**), Hexachlorcyclopentadien (**1c**) (Shell) und die Anthracene **4a-c** wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

1.3. DIELS-ALDER-Addukte

1.3.1. 5-Bicyclo[2.2.1]hepten-2,3-dicarbonsäureanhydrid²¹⁾ (7a)

In eine Suspension von 19.6 g (0.2 mol) Maleinsäureanhydrid in Benzol trug man unter Kühlung 13.2 g (0.2 mol) Cyclopentadien ein. Nach zunächst heftiger Wärmeentwicklung und Auflösen des Maleinsäureanhydrids schieden sich schließlich Kristalle ab.

Ausb. 29 g (88 %, Lit.¹⁾ 92 %).

Schmp. 160 - 161 °C (Lit.¹⁾ 164 - 165 °C) nach Umkristallisieren aus Ligroin und Trocknen über Phosphorpentoxid.

C₉H₈O₃ (164.2) Ber. C 65.85 H 4.91

Gef. C 65.77 H 4.85

IR (KBr): 1840, 1765 cm⁻¹ (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.65 (dd, J_{7,7} = 9 Hz, 2 7-H), 3.59 (m, 1-H, 4-H), 3.52 (s, 2-H, 3-H), 3.59 (m, 1-H, 4-H), 6.31 (mc, 5-H, 6-H).

1.3.2. 4a,5,8,8a-Tetrahydro-5,8-methano-1,4-naphthalindion¹⁵⁶⁾ (8a)

2.70 g (25 mmol) p-Benzochinon wurden in 10 ml Äthanol suspendiert. Dazu wurden unter Rühren und Eiskühlung 1.65 g (25 mmol) Cyclopentadien getropft. Der nach dem Entfernen des Eisbades entstandene Kristallbrei wurde zunächst aus Äthanol, dann aus Tetrachloräthylen umkristallisiert.

Schmp. 76 - 77 °C (Lit.¹⁵⁶⁾ 77 - 78 °C).

Ausb. 2.2 g (51 %, Lit.¹⁵⁶⁾ 65 %).

C₁₁H₁₀O₂ (174.2) Ber. C 75.84 H 5.79

Gef. C 75.53 H 5.92

IR (KBr): 2990 (C-H), 1650 (C=O), 1600 cm⁻¹ (C=C).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.50 (dd, 2 9-H), 3.26 (m, 5-H, 8-H), 3.57 (mc, 4a-H, 8a-H), 6.12 (m, 6-H, 7-H), 6.61 (s, 2-H, 3-H).

1.3.3. 5-Bicyclo[2.2.2]octen-2,3-dicarbonsäureanhydrid²¹⁾ (9)

2.4 g (25 mmol) Maleinsäureanhydrid wurden in 10 ml Benzol mit 2.0 g (25 mmol) Cyclohexadien versetzt. Die nach mehrstündigem Stehenlassen ausgefallenen Kristalle wurden abgenutscht und aus Ligroin umkristallisiert.

Ausb. 2.4 g (54 %, Lit.¹⁾ 90 %).

Schmp. 143 - 144 °C (Lit.¹⁾ 147 °C).

C₁₀H₁₀O₃ (178.2) Ber. C 67.41 H 5.66

Gef. C 67.47 H 5.72

IR (KBr): 2960 (C-H), 1780, 1765 cm⁻¹ (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.51 (dd, 2 7-H, 2 8-H), 3.12 (s, 2-H, 3-H), 3.19 (m, 1-H, 4-H), 6.31 (mc, 5-H, 6-H).

1.3.4. 5,8-Äthano-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthalindion¹⁵⁷⁾
(10)

2.0 g (18.5 mmol) p-Benzochinon wurden in 17 ml Benzol suspendiert und 4.0 g (50 mmol) Cyclohexadien zugegeben. Das gelblich gefärbte Addukt wurde zunächst aus Äthanol, dann aus Petroläther (30 - 50 °C) umkristallisiert.

Ausb. 2.1 g (60 %, Lit.¹⁵⁷⁾ keine Angabe).

Schmp. 95 - 96 °C (Lit.¹⁵⁷⁾ 98 °C).

C₁₂H₁₂O₂ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43

Gef. C 76.63 H 6.56

IR (KBr): 2950, 2870 (C-H), 1665, 1610 cm⁻¹ (C=O).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.51 (m, 2 9-H, 2 10-H), 3.00 (d, 5-H, 8-H), 3.17 (m, 4a-H, 8a-H), 6.20 (m, 6-H, 7-H), 6.66 (2-H, 3-H).

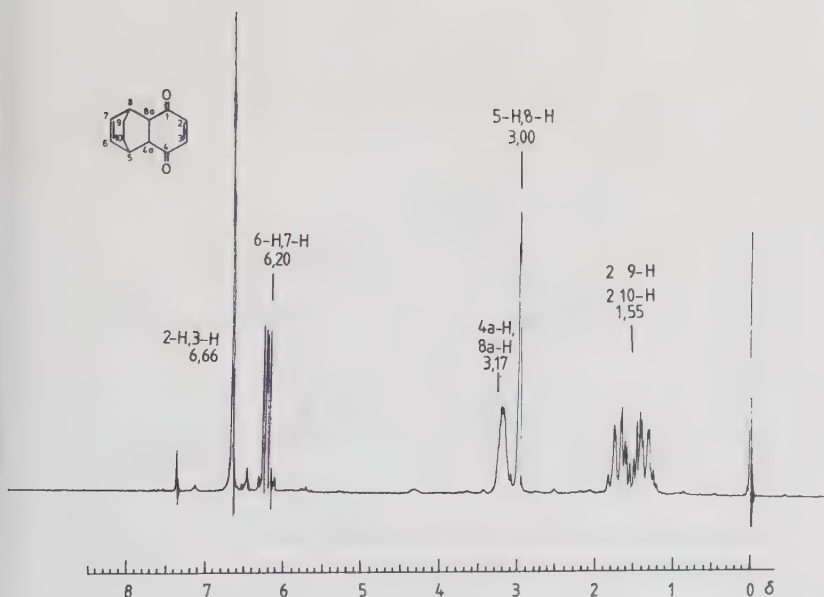


Abb. 22. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 10.

1.3.5. 4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid²¹⁾ (11b)

2.0 g (37 mmol) Butadien in 10 ml Benzol und 4.0 g (41 mmol) Maleinsäureanhydrid wurden in einer Glasampulle abgeschmolzen, 12 h bei Raumtemperatur stehengelassen und anschließend 5 h bei 100 °C erhitzt. Der entstandene Brei wurde abgesaugt und aus Ligroin umkristallisiert.

Schmp. 102 - 104 °C (Lit.¹⁾ 103 - 104 °C).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ (152.2) Ber. C 63.14 H 5.30
Gef. C 62.99 H 5.23

IR (KBr): 2960 (C-H), 1770, 1840 (C=O), 1630 cm^{-1} (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.47 (m, 2 3-H, 2 6-H), 3.39 (m, 1-H, 2-H), 5.98 (mc, 4-H, 5-H).

1.3.6. 4a,5,8,8a-Tetrahydro-1,4-naphthalindion¹⁵⁷⁾ (12b)

5.4 g (50 mmol) p-Benzochinon wurden in 25 ml Benzol suspendiert und 2.7 g (50 mmol) Butadien zugegeben. Der verschlossene Kolben wurde gut geschüttelt und 2 d stehengelassen. Das gelbe Produkt wurde aus Petroläther (60 - 70 °C) umkristallisiert.

Schmp. 53 - 56 °C (Lit.¹⁵⁷⁾ 58 °C).

C₁₀H₁₀O₂ (162.2) Ber. C 74.09 H 6.21

Gef. C 73.93 H 6.23

IR (KBr): 3030, 2930, 2890, 2870 (C-H), 1670 (C=O), 1595 cm⁻¹ (C=C).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.38 (m, 2 5-H, 2 8-H), 3.26 (m, 4a-H, 8a-H), 5.73 (m, 6-H, 7-H), 6.72 (s, 2-H, 3-H).

1.3.7. 3-Methoxycarbonyl-4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid (11c)

1.1 g (9.8 mmol) Butadiencarbonsäuremethylester und 1.0 g (10.2 mmol) Maleinsäureanhydrid wurden in 5 ml Benzol 12 h unter Rückfluß gekocht. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde aus Essigester umkristallisiert.

Schmp. 93 - 96 °C.

C₁₀H₁₀O₅ (210.2) Ber. C 57.14 H 4.80

Gef. C 57.02 H 4.62

IR (KBr): 1850, 1775 (C=O), 1590 cm⁻¹ (C=C).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.54 (m, 2 6-H), 3.56 (m, 1-H, 2-H, 3-H), 3.74 (s, 3 7-H), 6.19 (m, 4-H, 5-H).

¹H-NMR (C₆H₆): δ = 2.51 (mc, 2 6-H), 3.50 (m, 1-H, 2-H, 3-H), 3.70 (s, 3 7-H), 6.13 (m, 4-H, 5-H).

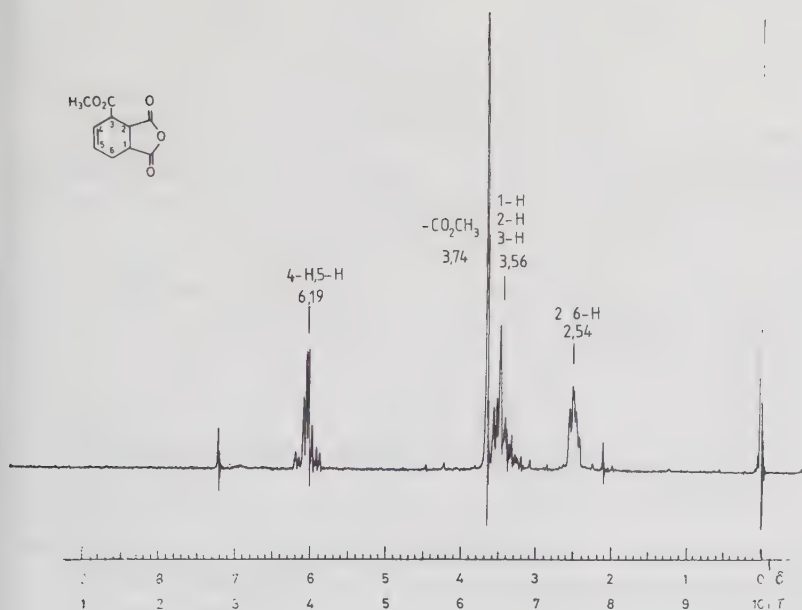


Abb. 23. ^1H -NMR-Spektrum von **11c**.

1.3.8. 4a,5,8,8a-Tetrahydro-5-methoxycarbonyl-1,4-naphthalin-dion¹⁵⁸⁾ (**12c**)

1.1 g (9.8 mmol) Butadiencarbonsäuremethylester und 1.1 g (10.2 mmol) p-Benzochinon) wurden in 5 ml Benzol 12 h unter Rückfluß gekocht. Die tiefbraune Lösung wurde mit NaHSO_3 - und verd. Na_2CO_3 -Lösung ausgeschüttelt und die organische Phase mit Na_2SO_4 getrocknet. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende braune Öl kristallisierte nach Zugabe von wenig Äther im Tiefkühlfach aus. Die Kristalle wurden in CH_2Cl_2 gelöst und mit eiskalter wäßr. KOH ausgeschüttelt. Eindampfen der organischen Phase lieferte das Addukt **11c**.

Ausb. 0.6 g (28 %, Lit.¹⁵⁸⁾ 27 %).

Schmp. 103 - 106 °C (Lit.¹⁵⁸) 103 - 104 °C).

$C_{12}H_{12}O_4$ (220.2) Ber. C 65.45 H 5.49
Gef. C 65.18 H 5.23

IR (KBr): 2950, 2920 (C-H), 1685 (C=O), 1600 cm^{-1} (C=C).

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.28 (mc, 2 8-H), 3.18 (m, 4a-H, 8a-H), 3.72 (s, 3 9-H), 3.99 (m, 3-H), 6.20 (dd, 6-H, 7-H), 6.64 (s, 2-H, 3-H).

1H -NMR (C_6H_6): δ = 2.19 (mc, 2 8-H), 3.17 (m, 4a-H, 8a-H), 3.19 (s, 3 9-H), 3.92 (m, 3-H), 6.18 (dd, 6-H, 7-H), 6.60 (s, 2-H, 3-H).

1.3.9. 3-Methoxy-4-cyclohexen-1,2-dicarbonensäureanhydrid^{159,160} (11a)

1.0 g (11.9 mmol) 1-Methoxybutadien und 1.0 g (10.2 mmol) Maleinsäureanhydrid reagierten unter heftiger Dampfentwicklung. Das entstandene braune Öl wurde aus Äther/Dioxan umkristallisiert.

Ausb. 0.5 g (27 %, Lit. 32 %).

Schmp. 94 - 95 °C (Lit.¹⁵⁹) 97 °C, Lit.¹⁶⁰) 105 °C).

$C_9H_{10}O_4$ (182.1) Ber. C 59.35 H 5.53
Gef. C 59.21 H 5.32

IR (KBr): 2920, 2820 (C-H), 1760, 1740 cm^{-1} (C=O).

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.60 (d, $J_{6,6} = 2$ Hz, 2 6-H), 3.15 (m, 1-H, 2-H, 3-H), 3.20 (s, 3 7-H), 4.18 (dd, $J_{3,4} = 4$ Hz, $J_{3,2} = 6$ Hz, 3-H), 6.10 (mc, 4-H, 5-H).

1.3.10. 4a,5,8,8a-Tetrahydro-5-methoxy-1,4-naphthalindion¹⁶¹ (12a)

1.0 g (9 mmol) p-Benzochinon und 1.8 ml (10 mmol) Methylbutadienyläther wurden erwärmt bis eine heftige Reaktion einsetzte. 1.8 g Rohaddukt wurden aus Petroläther/Benzol umkristallisiert.

Ausb. 1.2 g (67 %).

Schmp. 77 - 78 °C (Lit.¹⁶¹) 79 - 79.5 °C).

C₁₁H₁₂O₃ (192.2) Ber. C 68.75 H 6.29

Gef. C 68.66 H 6.23

IR (KBr): 2930, 2885, 2820 (C-H), 1680 (C=O), 1601 cm⁻¹ (C=C).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.08 (mc, 2 8-H), 3.14 (s, 3 9-H), 3.18 (s, 4a-H, 8a-H), 3.90 (m, 5-H), 5.99 (m, 6-H, 7-H), 6.78 (d, 2-H, 3-H).

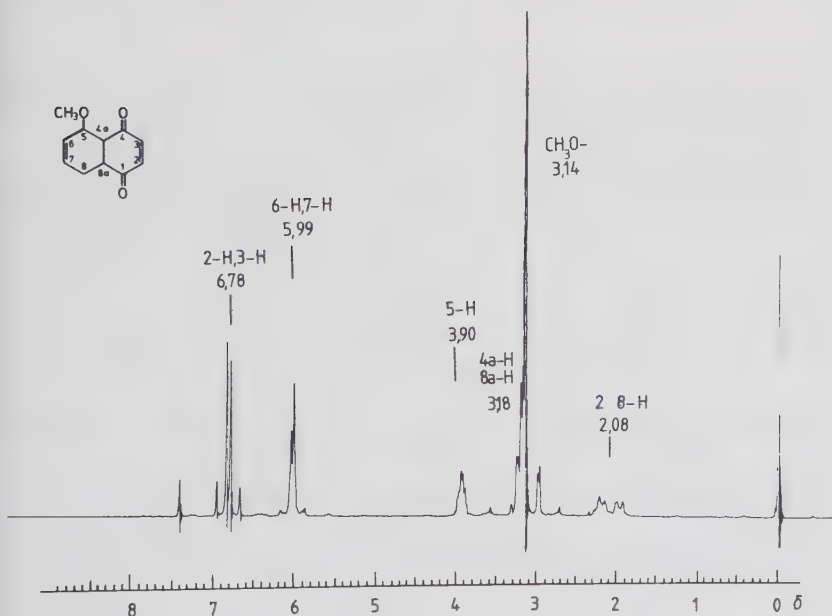


Abb. 24. ¹H-NMR-Spektrum von 12a.

1.3.11. 1,4,5,6-Tetrachlor-2-bicyclo[2.2.1]hepten-2,3-dicarbonsäureanhydrid^{153,154} (7b)

5.1 g (25 mmol) Tetrachlorcyclopentadien und 2.5 g (25.5 mmol) Maleinsäureanhydrid wurden mit 10 ml Benzol 6 h unter Rückfluß gekocht. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgenutscht (4.7 g,

62 %) und aus Äther umkristallisiert.

Schmp. 181 - 185 °C (Lit.¹⁵³) 185 - 190 °C).

$C_9H_4Cl_4O_3$ (301.9)	Ber.	C 35.79	H 1.34	Cl 46.96
	Gef.	C 35.72	H 1.13	Cl 48.80

IR (KBr): 2990 (C-H), 1860, 1785 (C=O), 1590 cm^{-1} (C=C).

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.70 (s, 2 7-H), 3.98 (s, 5-H, 5-H).

1.3.12. 5,6,7,8-Tetrachlor-4a,5,8a-tetrahydro-5,8-methano-1,4-naphthalindion^{153,154} (8b)

1.8 g (8.8 mmol) Tetrachlorcyclopentadien und 0.95 g (8.8 mmol) p-Benzochinon wurden in 3 ml Toluol 4 h unter Rückfluß auf 130 °C erhitzt. Das beim Erkalten ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und mit wenig Methanol gewaschen (Rohausbeute 2.6 g, 80 %). Die Kristalle wurden mit warmem wäßrigen Methanol digeriert, vom Unlöslichen abfiltriert und das Lösungsmittel entfernt.

Ausb. 1.6 g (58 %, Lit.¹⁵³) 66 %, Lit.¹⁵⁴) 60 %).

Schmp. 168 - 169 °C (Lit.¹⁵³) 168 - 173 °C,
Lit.¹⁵⁴) 167 - 168 °C).

$C_{11}H_6Cl_4O_2$ (312.0)	Ber.	C 42.35	H 1.96	Cl 45.46
	Gef.	C 42.19	H 1.70	Cl 45.56

IR (KBr): 1675 (C=O), 1605, 1590 cm^{-1} (C=C).

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.46 (s, 2 9-H), 3.60 (s, 4a-H, 8a-H), 6.68 (s, 6-H, 7-H).

1.3.13. 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-2-bicyclo[2.2.1]hepten-2,3-dicarbonsäureanhydrid^{162,163} (7c)

10.0 g (36.7 mmol) Hexachlorcyclopentadien und 1.0 g (10.2 mmol) Maleinsäureanhydrid wurden 6 h unter Rückfluß auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen und Zugabe von etwas CCl_4 entstand ein kristalliner Brei, der abgenutscht und aus Äther umkristallisiert wurde.

Ausb. 1.9 g (50 %, Lit.^{162,163}) keine Angabe).

Schmp. 231 - 233 °C (Lit.¹⁶³) 238 °C).

$C_9H_2Cl_6O_3$ (370.8)	Ber.	C 29.15	H 0.80	Cl 57.36
	Gef.	C 29.02	H 0.95	Cl 56.95

IR (KBr): 2990 (C-H), 1855, 1780 (C=O), 1595 cm^{-1} (C=C).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.28 (s, 5-H, 6-H).

1.3.14. 5,6,7,8,9,9-Hexachlor-4a,5,8,8a-tetrahydro-5,8-methano-1,4-naphthalindion^{164,165} (8c)

Eine Lösung von 2.5 g (10 mmol) Hexachlorcyclopentadien und 1.1 g (10 mmol) p-Benzochinon wurden mit 10 ml o-Dichlorbenzol 1.5 h unter Rückfluß (170 °C) gekocht. Die beim Abkühlen ausgefallenen Kristalle (2.1 g, 53 %) wurden aus heißem Äthanol umkristallisiert (Ausb. Lit.¹⁶⁴) 91 %).

Schmp. 170 - 173 °C (Lit.¹⁶⁴) 188 °C, Lit.¹⁶⁵) 190 - 195 °C). (Der in der Lit. angegebene Schmp. wurde trotz mehrfachen Umkristallisierens aus (heißem) EtOH, Tetrachloräthylen, Chloroform und Dioxan nicht erreicht.)

$C_{11}H_4Cl_6O_2$ (380.9)	Ber.	C 34.69	H 1.06	Cl 55.85
	Gef.	C 34.81	H 0.91	Cl 55.60

IR (KBr): 2970 (C-H), 1670 (C=O), 1595, 1605 cm^{-1} (C=C).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.90 (s, 4a-H, 8a-H), 6.82 (s, 6-H, 7-H).

1.3.15. 4,5-Dimethyl-4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid¹⁶⁶ (11e)

2.1 g (25 mmol) 2,3-Dimethylbutadien und 2.5 g (25 mmol) Maleinsäureanhydrid wurden in 10 ml Benzol 24 h bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 4.4 g Kristalle mit Schmp. 74.5 - 76.5 °C. Danach wurde aus Petroläther (60 - 70 °C) umkristallisiert.

Schmp. 77 - 78 °C (Lit.¹⁶⁶) 78 °C).

$C_{10}H_{12}O_3$ (180.2) Ber. C 66.65 H 6.71
Gef. C 66.76 H 6.74

IR (KBr): 2920 (C-H), 1790, 1690 cm^{-1} (C=O).

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.74 (s, 3 7-H, 3 8-H), 2.40 (mc, 2 3-H, 2 6-H), 3.43 (mc, 1-H, 2-H).

1.3.16. 4a,5,8,8a-tetrahydro-6,7-dimethyl-1,4-naphthalin-
dion¹⁶⁷ (**12e**)

Eine alkoholische Lösung von 10.0 g (93 mmol) p-Benzochinon und 4.0 g (49 mmol) 2,3-Dimethylbutadien wurde 4 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach Zugabe von Wasser wurden die ausgefallenen gelben Nadel abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Äther umkristallisiert.

Ausb. 5.2 g (56 %).

Schmp. 115 - 116 °C (Lit.¹⁶⁷) 116 °C).

$C_{12}H_{14}O_2$ (190.2) Ber. C 75.76 H 7.42
Gef. C 75.55 H 7.26

IR (KBr): 2920, 2880 (C-H), 1675 (C=O), 1600 cm^{-1} (C=C).

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 1.62 (s, 3 10-H, 3 9-H), 2.24 (mc, 2 5-H, 2 8-H), 3.17 (mc, 4a-H, 8a-H), 6.59 (s, 2-H, 3-H).

1.3.17. 3-Chlor-4-cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid¹⁶⁸
(**11d**)

20.0 g (0.23 mol) *cis/trans*-1-Chlorbutadien, 8.0 g (0.08 mol) Maleinsäureanhydrid und ca. 1 g Hydrochinon wurden über Nacht stehengelassen und dann 12 h auf ca. 50 - 55 °C erhitzt. Das ausgefallene Addukt wurde abfiltriert und aus Benzol/Aceton umkristallisiert.

Ausb. 1.3 g (8 %, Lit.¹⁶⁸) 10 %).

Schmp. 134 - 136 °C (Lit.¹⁶⁸) 130 - 131).

IR (KBr): 1660, 1625 (C=O), 1570 cm^{-1} (C=C).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.68$ (m, 2 6-H), 3.55 (m, 1-H, 2-H), 4.93 (mc, 3-H), 6.25 (m, 4-H, 5-H).

1.3.18. 5-Chlor-4a,5,8,8a-tetrahydro-1,4-naphthalindion (**12d**)

Alle Versuche aus Chlorbutadien und p-Benzochinon das Addukt **12d** darzustellen scheiterten. Sowohl mehrerer Ansätze, die analog der Darstellung des Maleinsäureanhydrid-Adduktes angesetzt wurden bzw. in Anlehnung an eine Vorschrift von KYBA und HUDSON, J. Org. Chem. **42**, 11 (1977), - Variation des Polymerisationsinhibitors, mit und ohne Lösungsmittel - als auch Ansätze in Glasampullen lieferten stets ein grünes kristallines Produkt vom Schmp. 63°C , welches im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein einziges Signal lieferte.

1.3.19. 9,10-Äthano-9,10-dihydroanthracen-11,12-dicarbonsäureanhydrid^{169,170}) (**13a**)

2.0 g (11.2 mmol) Anthracen und 1.1 g (11.2 mmol) Maleinsäureanhydrid wurden in 10 ml Xylol 10 min zum Sieden erhitzt. Die nach dem Erkalten ausgefallenen farblosen Kristalle wurden abfiltriert und aus Xylol umkristallisiert.

Ausb. 2.7 g (87 %, Lit.¹⁶⁹) 90 %).

Schmp. $254 - 257^\circ\text{C}$ (Lit.¹⁶⁹) $262 - 263^\circ\text{C}$,
Lit.¹⁷⁰) $258 - 259^\circ\text{C}$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (276.3) Ber. C 78.25 H 4.38
Gef. C 78.04 H 4.15

IR (KBr): 2980 (C-H), 1780, 1680 cm^{-1} (C=O).

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$): $\delta = 3.56$ (m, 9-H, 10-H), 4.88 (m, 11-H, 12-H), 7.93 (m, 8 ar-H).

1.3.20. 4a,9,10,10a-Tetrahydro-9,10[1:2']-benzeno-1,4-anthracendion¹⁷⁰⁾ (14a)

9.0 g (50 mmol) Anthracen und 5.4 g (50 mmol) p-Benzochinon wurden mit 50 ml Xylol 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurden 11.5 g (80%) Rohaddukt isoliert und aus Xylol umkristallisiert.

Schmp. 205 - 206 °C (Lit.¹⁷⁰⁾ 207 - 210 °C).

$C_{20}H_{14}O_2$ (286.3) Ber. C 83.89 H 4.93
Gef. C 83.88 H 4.46

IR (KBr): 2920 (C-H), 1655 (C=O), 1610 cm^{-1} (C=C).

1H -NMR ($CDCl_3$, DMSO- d_6): δ = 3.14 (m, 9-H, 10-H), 4.87 (m, 1-H, 2-H), 6.32 (s, 2-H, 3-H), 6.92 - 7.49 (m, 8 ar-H).

1.3.21. 9,10-Äthano-9,10-dihydro-9-methylantracen-11,12-dicarbonsäureanhydrid¹⁷¹⁾ (13b)

Eine Lösung von 1.0 g (5.2 mmol) 9-Methylantracen und 0.5 g (5.1 mmol) Maleinsäureanhydrid in 20 ml Benzol wurde 2 h unter Rückfluß gekocht. Die nach dem Erkalten ausgefallenen Kristalle wurden abfiltriert.

Ausb. 1.1 g (80 %, Lit.¹⁷¹⁾ 95 %).

Schmp. 260 - 262 °C (Lit.¹⁷¹⁾ 264 - 266 °C).

$C_{19}H_{14}O_3$ (290.3) Ber. C 78.59 H 4.86
Gef. C 78.31 H 4.38

IR (KBr): 2960 (C-H), 1860, 1785 cm^{-1} (C=O).

1.3.22. 9,10-Äthano-9,10-dihydro-9,10-dimethylantracen^{172,173)} (13c)

0.2 g (0.1 mmol) 9,10-Dimethylantracen und 0.1 g (0.1 mmol) Maleinsäureanhydrid und 7 ml Chloroform wurden kurze Zeit bei Raumtemperatur stehengelassen. Die ausgefallenen Kristalle

wurden abfiltriert und aus Essigester umkristallisiert.

Ausb. 0.2 g (68 %, Lit.¹⁷²) 84 %).

Schmp. 319 - 321 °C (Lit.¹⁷²) 325 - 330 °C,
Lit.¹⁷³) 331 - 333 °C).

$C_{20}H_{16}O_3$ (304.3) Ber. C 78.92 H 5.30
Gef. C 78.60 H 5.21

IR (KBr): 2960 (C-H), 1855, 1770 cm^{-1} (C=O).

2.1. 1-Bicyclo[2.2.1]heptancarbonsäure^{122,123} (21) (Norbornan-1-carbonsäure)

2.1.1. *exo*- und *endo*-5-Bicyclo[2.2.1]heptencarbonsäure¹²⁴ (16)

132.2 (2.0 mol) aus Dicyclopentadien (15) durch Cracken frisch hergestelltes Cyclopentadien (1a) wurde in 300 ml Äther mit 144.1 g (2.0 mol) Acrylsäure zu 260 g (94 %, Lit.¹²⁴) 95 %) Isomerengemisch 16 umgesetzt.

Sdp. 135 °C/15 Torr (Lit.¹²⁴) 129 °C/13 Torr).

2.1.2. 3-*exo*-Jod-2,6-*endo*,*cis*-bicyclo[2.2.1]heptancarbolacton (17)

260.0 g Isomerengemisch 16 wurden in $NaHCO_3$ -Lösung gelöst (169.4 g $NaHCO_3$ in 1.3 l Wasser), und es wurde innerhalb von 3 h unter Rühren eine KJ_3 -Lösung (aus 394 g (1.55 mol) J_2 und 259 g (1.55 mol) KJ in 615 ml Wasser) zugetropft. Nach 1.5 h wurde das Öl in einem Scheidetrichter abgetrennt und hieraus das Jodlacton 17 der *endo*-5-Bicyclo[2.2.1]heptencarbonsäure isoliert.

Ausb. 260 g (55 %, Lit.¹²⁵) 60 %).

2.1.3. *endo*-5-Bicyclo[2.2.1]heptencarbonsäure^{21,124} (18)

260 g (1.0 mol) Jodlacton **17** wurden in 570 ml Eisessig mit 143 g (2.2 mol) Zinkstaub gespalten. Nach 4.5 h Rühren wurde viermal mit je 200 ml Methylenchlorid extrahiert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und die Säure **18** destilliert.

Ausb. 60 g (38 %, Lit.^{21,124} 70 %).

Sdp. 130 °C/11 Torr (Lit.^{21,124} 121.5 °C/9 Torr).

2.1.4. *endo*-2-Bicyclo[2.2.1]heptancarbonsäure¹²⁶ (19)

60.0 g (0.4 mol) Säure **18** wurden in 50 ml Eisessig bei Normaldruck hydriert (RANEY-Nickel, H₂-Aufnahme 10 l (0.4 mol)).

Ausb. 48 g (80 %, Lit.¹²⁶ 95 %).

Schmp. 64 - 65 °C (Lit.¹²⁶ 62 - 65 °C).

2.1.5. *exo*-2-Brom-1-bicyclo[2.2.1]heptancarbonsäure¹²² (20)

40.0 g (0.3 mol) der Carbonsäure **19**, 0.9 ml Phosphortrichlorid (frisch destilliert) und 15.5 ml (0.3 mol) über H₂SO₄ absolutisiertes Brom wurden 8 h auf 80 °C erwärmt. Anschließend wurden noch 7.8 ml (0.15 mol) Brom zugegeben und 2 h erwärmt. Nach Abziehen des überschüssigen Broms im Wasserstrahlvakuum wurde die Säure mehrmals mit Toluol gewaschen und anschließend aus Toluol umkristallisiert.

Ausb. 20.0 g (31 %, Lit.¹²² 40 %).

Schmp. 144 - 148 °C (Lit.¹²² 154 - 155 °C).

2.1.6. 1-Bicyclo[2.2.1]heptancarbonsäure^{122,123} (21)

20.0 g (79 mmol) der Säure **20** wurden in 180 ml Eisessig gelöst

und 39 g (0.59 mol) Zinkstaub unter Rühren zugegeben. Nach 5 h Rühren wurden 100 ml Wasser zugegeben und die Lösung fünfmal, der Rückstand viermal mit je 50 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit MgSO_4 getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels der feste Rückstand sublimiert (Ölbad 80°C).

Ausb. 8.6 g (78 %, Lit. 91 %).

Schmp. $103 - 105^\circ\text{C}$ (Lit.¹²²) 110°C , Lit.¹²³) 116°C).

Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich (SE 30/15 %/ 2 m, 150°C , 8.5 min).

2.2. 1-Bicyclo[2.2.2]octancarbonsäure¹²⁷) (32)

2.2.1. 1-Diäthylaminobutadien¹²⁸) (24)

Aus 105 g (1.5 mol) Crotonaldehyd (22) und 225 g (3.0 mol) Diäthylamin (23) ließ sich in 150 ml abs. Benzol in Gegenwart von 60 g (0.4 mol) Kaliumcarbonat bei -5 bis -10°C das 1-Diäthylaminobutadien (24) gewinnen¹²⁸). Die Reinigung erfolgte durch Destillation unter Abspaltung von Diäthylamin aus einem Diaddukt und anschließende Rektifikation an einer Silbermantelkolonne.

Ausb. 99 g (53 %, Lit.¹²⁸) 61 %).

Sdp. $65 - 58^\circ\text{C}/14$ Torr (Lit.¹²⁸) $64 - 66^\circ\text{C}/10$ Torr).

2.2.2. 2-Diäthylamino-3-cyclohexencarbonsäureäthylester¹²⁸) (25)

93 g (0.74 mol) frisch destilliertes 1-Diäthylaminobutadien (24) wurden in 180 ml Benzol mit 105 ml destilliertem Acrylsäureäthylester versetzt. Mit Essigsäure ließ sich nach 6 d kein Dien mehr nachweisen. Nach Waschen der neutralisierten Lösung mit 2 N Salzsäure und Wasser sowie Trocknen über

Na_2SO_4 wurde der Ester **25** destilliert.

Ausb. 133 g (80 %, Lit.¹²⁸) 94 %).

Sdp. 75 - 80 °C/0.1 Torr (Lit.¹²⁸) 80 - 83 °C/0.2 Torr).

2.2.3. 1,3-Cyclohexadiencarbonsäureäthylester¹²⁷) (**26**)

133 g (0.59 mol) 2-Diäthylamino-3-cyclohexencarbonsäurediäthylester (**25**) wurden mit der berechneten Menge Salzsäuregas in 100 ml absolutem Äthanol neutralisiert, eingeengt und destilliert. Eine erneute Destillation lieferte das Endprodukt.

Ausb. 61 g (53 %, Lit.¹²⁷) 58 %).

Sdp. 90 - 95 °C/11 Torr (Lit.¹²⁷) 90 - 92 °C/11 Torr).

Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich (SE 30/15 %/ 2 m, 130 °C, 11 min).

2.2.4. 1-Carbäthoxy-5-bicyclo[2.2.2]octen-2,3-dicarbonsäureanhydrid^{30,127}) (**27**)

60 g (0.4 mol) Dienester **26** und 40.5 g (0.4 mol) Maleinsäureanhydrid wurden zum DIELS-ALDER-Addukt **27** umgesetzt. Das Produkt wurde zuerst aus Benzol/Petroläther, dann aus Äther umkristallisiert.

Ausb. 75 g (77 %, Lit.¹²⁷) 95 %).

Schmp. 86 - 87 °C (Lit.¹²⁷) 86.5 - 87 °C).

Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich (SE 30/25 %/ 2 m, 240 °C, 13 min).

2.2.5. 1-Carbäthoxybicyclo[2.2.2]octan-2,3-dicarbonsäureanhydrid¹²⁷) (**28**)

60 g (0.26 mol) Olefin **27** wurden in Gegenwart von 500 ml Platinoxid in 200 ml absolutem Tetrahydrofuran bei Normaldruck

hydriert. Nach der Filtration und dem Abziehen des Lösungsmittels wurde aus Benzol/Petroläther umkristallisiert.

Ausb. 60 g (91 %, Lit.¹²⁷⁾ 95 %).

Schmp. 82 - 83 °C (Lit.¹²⁷⁾ 82.5 - 83 °C).

2.2.6. 1-Carbäthoxy-bicyclo[2.2.2]octan-2,3-dicarbonsäure¹²⁷⁾ (29)

60 g (0.2 mol) des Anhydrids **28** wurden mit 238 ml 20proz. KHCO₃-Lösung zur Dicarbonsäure **29** verseift. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Aceton/Wasser.

Ausb. 62 g (96 %, Lit.¹²⁷⁾ 97 %).

Schmp. 140 - 148 °C (Lit.¹²⁷⁾ 133 - 145 °C).

2.2.7. 1-Carbäthoxy-2-bicyclo[2.2.2]octen¹²⁷⁾ (30)

54 g (0.2 mol) der Dicarbonsäure **29** wurden mit 93 g (0.2 mol) Blei(IV)acetat in 300 ml absolutem Benzol in Gegenwart von 24 ml absolutem Pyridin oxidativ bisdecarboxyliert.

Ausb. 18 g (50 %, Lit.¹²⁷⁾ 63 %).

Sdp. 102 - 104 °C/12 Torr (Lit.¹²⁷⁾ 95 - 96 °C/10 Torr).

2.2.8. 1-Bicyclo[2.2.2]octancarbonsäureäthylester^{31,127)} (31)

18.0 g (0.1 mol) **30** wurden in 100 ml absolutem Äthanol unter Normaldruck bei Raumtemperatur in Gegenwart von 200 mg PtO₂ hydriert. Die Reinigung erfolgte durch Destillation.

Ausb. 16.1 g (88 %, Lit.¹²⁷⁾ 94 %).

Sdp. 101 - 104 °C/14 Torr (Lit.¹²⁷⁾ 96 - 98 °C/12 Torr,
Lit. 75 - 76 °C/3 Torr).

Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich (SE 30/ 15 %/ 2 m, 150 °C, 10 min).

2.2.9. 1-Bicyclo[2.2.2]octancarbonsäure¹²⁷⁾ (32)

3.0 g (16.5 mmol) Ester **31** wurden mit 1.75 g (31.2 mmol) KOH in 1.75 ml Wasser und 10 ml Äthanol 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 2.5 ml Wasser wurde im Vakuum eingedampft, mit 2 N Salzsäure angesäuert, mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde aus Aceton umkristallisiert und bei 70 °C im Ölpumpenvakuum sublimiert.

Ausb. 1.9 g (75 %, Lit.¹²⁷⁾ 95 %).

Schmp. 138 - 140 °C (Lit.¹²⁷⁾ 141 - 141.5 °C).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ (154.2)	Ber. C 70.10 H 9.15
	Gef. C 70.28 H 9.23

Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich (SE 30/15 %/ 2 m, 160 °C, 12 min).

2.3. 1-Bicyclo[3.2.2]nonancarbonsäure¹²⁹⁾ (34)

2.3.1. 1-Bicyclo[2.2.2]octylmethanol¹²⁷⁾ (33)

Zu einer Suspension von 1.5 g (40 mmol) LiAlH_4 in 50 ml absolutem Äther wurde eine Lösung von 7.3 g (40 mmol) Ester **31** in 10 ml absolutem Äther unter Rühren innerhalb von 30 min getropft und anschließend 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach Extraktion mit Äther, Waschen mit Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen wurde der Rückstand destilliert.

Ausb. 4.0 g (71 %, Lit.¹²⁷⁾ 98 %).

Sdp. 98 - 100 °C/14 Torr.

Schmp. 60 - 61 °C (Lit.¹²⁷⁾ 60 - 62 °C).

2.3.2. 1-Bicyclo[3.2.2]nonancarbonsäure^{129,111a} (34)

3.5 g (25 mmol) Alkohol 33 wurden in 25 ml absoluter Ameisensäure gelöst und unter Feuchtigkeitsausschluß bei $< 10^{\circ}\text{C}$ zu 175 ml konz. H_2SO_4 getropft. Nach 2 h Rühren bei 25°C wurde auf ca. 500 g wäßriges Eis gegeben und mit Äther extrahiert. Die Reinigung der gebildeten Säure 34 erfolgte durch Säure/Base-Trennung, Umkristallisation aus Petroläther ($30 - 50^{\circ}\text{C}$) und Sublimation bei 80°C im Ölpumpenvakuum.

Ausb. 3.4 g (81 %, Lit.¹²⁹) 97 %).

Schmp. $120 - 122^{\circ}\text{C}$ (Lit.¹²⁹) $121 - 123^{\circ}\text{C}$).

Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich (SE 30/15 %/ 2 m, 185°C , 10.5 min).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (168.2)	Ber. C 71.33	H 9.59
	Gef. C 71.17	H 9.84

2.4. 1-Bicyclo[3.2.1]octancarbonsäure¹³¹ (40)

2.4.1. 2-Bicyclo[2.2.2]octencarbonsäureäthylester¹³² (36)

80.0 g (1.0 mol) 1,3-Cyclohexadien (hergestellt aus 3-Bromcyclohexen (35) in siedendem Chinolin in 60proz. Ausbeute) und 86.0 g (1.0 mol) frisch destilliertem Acrylsäureäthylester wurden in einem Stahlautoklaven 12 h lang auf 160°C erhitzt. Der erhaltene Ester 36 wurde durch eine Vakuumdestillation gereinigt.

Ausb. 142 g (79 %, Lit.¹³²) 88 %).

Sdp. $101 - 104^{\circ}\text{C}/14$ Torr (Lit.¹³²) $98 - 100^{\circ}\text{C}/12$ Torr).

2.4.2. 2-Bicyclo[2.2.2]octancarbonsäureäthylester¹³² (37)

102 g (0.62 mol) Olefin 36 wurden in 100 ml Tetrahydrofuran in Gegenwart von RANEY-Nickel hydriert (Aufnahme von 13.2 l

Wasserstoff). Die Reinigung des Esters **37** erfolgte durch Destillation.

Ausb. 78.6 g (75 %, Lit.¹³²) 97 %).

Sdp. 105 - 109 °C/15 Torr (Lit.¹³²) 102 - 103 °C/12 Torr).

2.4.3. 2-Bicyclo[2.2.2]octancarbonsäure¹³²) (**38**)

58 g (0.3 mol) Ester **37**, 57 g (1.0 mol) KOH und 700 ml Äthanol wurden 5 h am Rückfluß erhitzt, mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Die wäßrige Phase wurde mit Salzsäure ausgeschüttelt und die ausgeschiedene Säure umkristallisiert.

Ausb. 40 g (86 %, Lit.¹³²) 90 %).

Schmp. 81 - 83 °C (Lit.¹³²) 83 - 84 °C).

2.4.4. *exo*-2-Brom-1-bicyclo[3.2.1]octancarbonsäure¹³¹) (**39**)

20 g (0.13 mol) **38** wurden mit 21 g (0.14 mol) Brom und 3 Tropfen frisch destilliertem Phosphortrichlorid (Sdp. 73 °C) 8 h lang auf 80 °C erhitzt. Der Überschuß an Brom und Bromwasserstoff wurde im Vakuum abgezogen und der Rückstand umkristallisiert.

Ausb. 9.1 g (30 %, Lit.¹³¹) 57 %).

Schmp. 152 - 154 °C (Lit.¹³¹) 153 - 154 °C).

2.4.5. 1-Bicyclo[3.2.1]octancarbonsäure¹³¹) (**40**)

7.5 g (32 mmol) **39** wurden in 100 ml 2 N Kaliumhydroxidlösung gelöst und mit Pd/C bei 10 atm Wasserstoffdruck enthalogeniert.

Ausb. 4 g (81 %, Lit.¹³¹) 86 %).

Schmp. 68 - 69 °C (Lit.¹³¹) 69.5 - 70 °C).

C₉H₁₄O₂ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15

Gef. C 70.00 H 9.26

Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich (SE 30/15 %/
2 m, 160 °C, 11.5 min).

2.5. 1-Homoadamantancarbonsäure¹³³) (45)

2.5.1. 1-Adamantancarbonsäurechlorid¹³³) (42)

50.2 g (0.28 mol) 1-Adamantancarbonsäure wurden mit 70.0 g
(0.34 mol) Phosphorpentachlorid zum Säurechlorid umgesetzt.
Zur Reinigung wurde nach dem Abdestillieren von Phosphoroxi-
chlorid dreimal je 50 ml absolutes Benzol zugegeben und am
Rotationsverdampfer abgezogen.

Ausb. 49.7 g (86 %, Lit.¹³³) keine Angabe).

2.5.2. 1-Adamantancarbonsäureäthylester¹³⁴) (43)

45 g (0.23 mol) 1-Adamantancarbonsäurechlorid (42) wurden in
150 ml absolutem Äther gelöst und unter Kühlung zu 20 ml ab-
solutem Äthanol getropft. Die Reinigung des Esters 43 erfolgte
durch Destillation.

Ausb. 40 g (83 % (Lit.¹³⁴) 88 %).

Sdp. 133 - 135 °C/14 Torr (Lit.¹³⁴) 122 - 123 °C/9 Torr).

Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich (SE 30/15 %/
2 m, 160 °C, 20 min).

2.5.3. 1-Adamantylmethanol¹³⁴) (44)

3.8 g (0.18 mol) 1-Adamantancarbonsäureäthylester (43) wurden
in 150 ml absolutem Äther mit 9.5 g (0.25 mol) LiAlH₄ zum Al-
kohol 44 reduziert.

Ausb. 33.2 g (95 %, Lit.¹³⁴) 97 %).

Schmp. 114 - 115 °C (Lit.¹³⁴) 115 °C).

2.5.4. 1-Homoadamantancarbonsäure¹³³) (45)

10.1 g (60 mmol) Alkohol **44** ergaben in der KOCH-HAAF-Synthese mit 500 ml konzentrierter Schwefelsäure und 50 ml (1.34 mol) 98proz. Ameisensäure nach 60 h Reaktionszeit bei 25 °C die gewünschte Säure **45**. Die Reinigung erfolgte durch Säure/Base-Trennung und anschließende Sublimation (Wasserstrahlvakuum/Ölbad 120 °C).

Ausb. 8.8 g (75 %, Lit.¹³³) 90 %).

Schmp. 156 - 158 °C (Lit.¹³³) 156.5 - 158 °C).

Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich (SE 30/15 %/2 m, 200 °C, 16.5 min).

C₁₂H₁₈O₂ (194.3) Ber. C 74.19 H 9.34
Gef. C 74.46 H 9.79

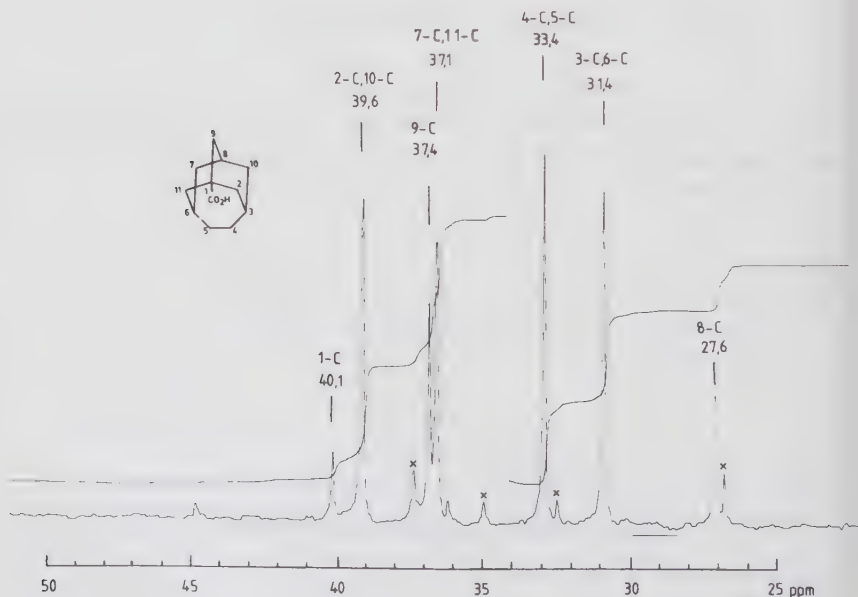


Abb. 25. ¹³C-NMR-Spektrum von **45**.

2.5.5. 3-Homoadamantancarbonsäure¹³³ (46)

Die KOCH-HAAF-Synthese von 10.0 g (60 mmol) 1-Adamantylmethanol (44) mit 1 l konz. H₂SO₄ und 120 ml absoluter Ameisensäure führte nach einer Reaktionszeit von 20 h bei -15 °C zur Säure 46. Die Reinigung erfolgte durch Säure/Base-Trennung und anschließender Sublimation (Wasserstrahlvakuum/Ölbad 120 °C).

Ausb. 2.4 g (21 %, Lit.¹³³) 43 %).

Schmp. 165 - 167 °C (Lit.¹³³) 166 - 167) °C).

Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich (SE 30/15 %/ 2 m, 200 °C, 16.5 min).

C₁₂H₁₈O₂ (194.3) Ber. C 74.19 H 9.34
Gef. C 74.28 H 9.13

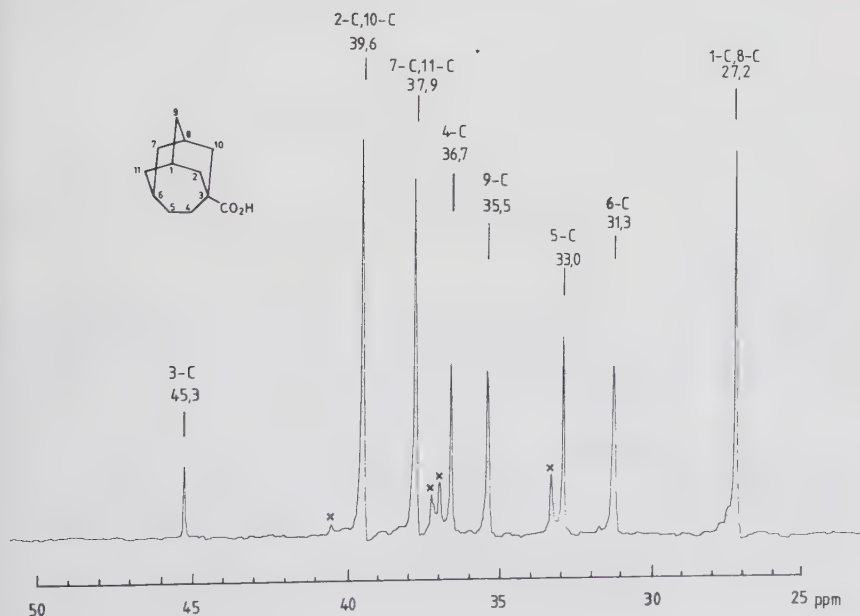


Abb. 26. ¹³C-NMR-Spektrum von 46.

1-Adamantancarbonsäure (Cilag) wurde zur Reinigung im Ölpumpen-vakuum bei 100 °C sublimiert.

Schmp. 179 °C (Lit.¹³⁵) 181 °C).

$C_{11}H_{16}O_2$ (180.3)	Ber.	C 73.30	H 8.95
	Gef.	C 73.34	H 9.26

Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich (SE 30/15 %/
2 m, 170 °C, 21 min).

1-Homocubancarbonsäure (500 mg) wurde freundlicherweise von
Herrn Dr. GOLZKE zur Verfügung gestellt.

Schmp. 91 - 92 °C (Lit.¹³⁶) 92 - 93 °C).

$C_{10}H_{10}O_2$ (162.2)	Ber.	C 73.99	H 6.19
	Gef.	C 74.05	H 6.22

Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich (SE 30/15 %/
2 m, 170 °C, 12 min).

3. Synthese der polycyclischen Carbonsäurechloride

3.1. Reinigung der Ausgangsmaterialien

Thionylchlorid:

Käufliches Thionylchlorid wurde über Chinolin destilliert und
unter Lichtausschluß aufbewahrt.

Sdp. 78 - 79 °C (Lit.¹⁷³) 79 °C).

N,N-Dimethylformamid:

DMF wurde mit Benzol und Wasser fraktioniert destilliert. Das
Produkt wurde mit CaH_2 2 h gerührt, erneut destilliert und in
einer braunen Flasche aufbewahrt.

Sdp. 152 - 153 °C (Lit.¹⁷³) 153 °C).

3.2. Synthese der Carbonsäurechloride

Die Säurechloride wurden aus den Carbonsäuren nach folgender allgemeinen Vorschrift^{111a)} dargestellt:

10 mmol der durch Säure/Base-Trennung gereinigten Carbonsäuren wurden unter Feuchtigkeitsausschluß mit 10 ml destilliertem Thionylchlorid in einem 50-ml-Rundkolben bei 25 °C 24 h magnetisch gerührt. Nach der Zugabe von einigen Tropfen destilliertem DMF wurde der Ansatz 2 h unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde filtriert, das Thionylchlorid am Rotationsverdampfer abgezogen und zur Entfernung flüchtiger Bestandteile zweimal 10 ml absolutes Benzol zugegeben und wieder abgezogen. Vom rohen Säurechlorid wurde ein IR-Spektrum aufgenommen. Bei Vorhandensein einer intensiven Säurebande konnte das Verfahren gegebenenfalls wiederholt werden.

Die Säurechloride wurden ohne weitere Reinigung zur Perestersynthese eingesetzt.

4. Synthese der Brückenkopfpercarbonsäure-*tert.*-butylester

4.1. Reinigung der Ausgangsmaterialien

tert.-Butylhydroperoxid:

85proz. *tert.*-Butylhydroperoxid (Elektrochemische Werke München) wurden azeotrop entwässert und durch anschließende Vakuumdestillation gereinigt.

Sdp. 34 - 35 °C/14 Torr (Lit.¹⁷⁴⁾ 35 °C/17 Torr).

Pyridin:

Mit KOH getrocknetes Pyridin wurde über CaH_2 unter Rückfluß gekocht und destilliert. Es wurde über KOH unter Lichtausschluß aufbewahrt.

Sdp. 115 °C (Lit.¹⁷³⁾ 115.6 °C).

Methylenchlorid:

Käufliches Methylenchlorid wurde durch Rühren mit Phosphorpentoxid getrocknet, destilliert und über eine mit basischem Al_2O_3 beladene Säule geschickt.

Sdp. 40°C (Lit.¹⁷³⁾ 40°C).

4.2. Synthese der Perester

Die Perester wurden aus dem Säurechlorid und *tert.*-Butylhydroperoxid nach folgender allgemeinen Arbeitsvorschrift¹³⁷⁾ hergestellt:

1.2 g (15 mmol) Pyridin und 1.35 g (15 mmol) *tert.*-Butylhydroperoxid wurden in 25 ml absolutem Methylenchlorid in einem 100-ml-Rundkolben vorgelegt und auf -10 bis -5°C abgekühlt. In die gerührte Lösung tropfte man innerhalb von ca. 30 min unter Feuchtigkeitsausschluß 10 mmol Säurechlorid, das in 15 ml absolutem Methylenchlorid gelöst war. Die Reaktionslösung blieb mindestens 24 h bei -15°C im Tiefkühlfach.

Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionslösung mit ca. 50 ml Methylenchlorid verdünnt und nacheinander je zweimal mit Wasser, 10proz. H_2SO_4 , 10proz. Na_2CO_3 -Lösung und Eiswasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde bei 0°C mit Na_2SO_4 getrocknet.

Das Methylenchlorid entfernte man anschließend unter Eiskühlung am Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung bei ca. 10°C mit neutralem Aluminiumoxid unter leichtem Unterdruck (ca. 150 Torr) chromatographiert. Eluiert wurde mit 2 x 100 ml absolutem Methylenchlorid. Die Chromatographie wurde so oft wiederholt, bis das IR-Spektrum die Abwesenheit von Säure (ca. 1700 cm^{-1}), Säurechlorid (ca. 1800 cm^{-1}) sowie *tert.*-Butylhydroperoxid anzeigte.

Das Lösungsmittel wurde unter Eiskühlung am Rotationsverdampfer entfernt, verbleibende Lösungsmittelreste bei 0°C an der Ölpumpe abgezogen und fest zurückbleibende Perester durch Tieftemperaturumkristallisation aus Petroläther ($30 - 50^\circ\text{C}$) gereinigt.

4.2.1. 1-Homocuban-^{114,176} (48)

Ansatz: 600 mg (3.7 mmol) 3-Homocubancarbonsäure/4 ml absol. Methylenchlorid

277 mg (3.5 mmol) absol. Pyridin

316 mg (3.5 mmol) *tert.*-Butylhydroperoxid

8 ml absol. Methylenchlorid

Ausb. 450 mg (52 %, Lit.¹¹⁴) 70 %).

Schmp. 35 - 38 °C (Lit.¹¹⁴) 30 - 31 °C, Lit.¹⁷⁶) 38 - 42 °C).

IR (KBr): 1755 cm⁻¹ (C=O).

4.2.2. 1-Bicyclo[2.2.1]heptan-^{111d,114} (50)

Ansatz: 1.40 g (10 mmol) 1-Bicyclo[2.2.1]carbonsäure/10 ml Thionylchlorid; lösen in 15 ml absol. Methylenchlorid

1.19 g (15 mmol) absol. Pyridin

1.35 g (15 mmol) *tert.*-Butylhydroperoxid

25 ml absol. Methylenchlorid

Ausb. 1.27 g (60 %, Lit.¹¹⁴) 77 %).

n_D^{20} 1.4635 (Lit.¹¹⁴) 1.4619).

IR (KBr): 1760 cm⁻¹ (C=O).

4.2.3. 1-Bicyclo[3.2.1]octan-¹¹⁴ (52)

Ansatz: 1.54 g (10 mmol) 1-Bicyclo[3.2.1]carbonsäure/10 ml Thionylchlorid; lösen in 15 ml absol. Methylenchlorid

1.19 g (15 mmol) absol. Pyridin

1.35 g (15 mmol) *tert.*-Butylhydroperoxid

15 ml absol. Methylenchlorid

Ausb. 0.7 g (40 %, Lit.¹¹⁴) 76 %).

n_D^{20} 1.4718 (Lit.¹¹⁴) 1.4707).

IR (KBr): 1760 cm^{-1} (C=O).

4.2.4. 1-Homoadamantan-^{111a} (55)

Ansatz: 1.95 g (10 mmol) 1-Homoadamantancarbonsäure/10 ml Thionylchlorid; lösen in 15 ml absolutem Methylenchlorid
1.19 g (15 mmol) absol. Pyridin
1.35 g (15 mmol) *tert.*-Butylhydroperoxid
25 ml absol. Methylenchlorid

Ausb. 1.06 g (40 %, Lit.^{111a}) 32 %).

n_D^{20} 1.4959 (Lit.^{111a}) 1.5098).

IR (KBr) 1755 cm^{-1} (C=O).

4.2.5. 1-Bicyclo[2.2.2]octan-^{114,111d} (51)

Ansatz: 1.54 g (10 mmol) 1-Bicyclo[2.2.2]carbonsäure/10 ml Thionylchlorid; lösen in 15 ml absol. Methylenchlorid
1.19 g (15 mmol) absol. Pyridin
1.35 g (15 mmol) *tert.*-Butylhydroperoxid
25 ml absol. Methylenchlorid

Ausb. 0.95 g (42 %, Lit.¹¹⁴) 70 %).

n_D^{20} 1.4681 (Lit.¹¹⁴) 1.4729)

IR (KBr): 1760 cm^{-1} (C=O).

4.2.6. 1-Adamantan-^{111d,114} (49)

Ansatz: 1.8 g (10 mmol) 1-Adamantancarbonsäure/10 ml Thionylchlorid; lösen in 15 ml Methylenchlorid
1.19 g (15 mmol) absol. Pyridin
1.35 g (15 mmol) *tert.*-Butylhydroperoxid
25 ml absol. Methylenchlorid

Ausb. 1.25 g (50 %, Lit.¹¹⁴) 57 %).

Schmp. 25 - 26 °C (Lit.¹¹⁴) 26 - 28 °C, Lit.^{111d}) 29 - 30 °C).

IR (KBr): 1760 cm⁻¹ (C=O).

4.2.7. 1-Bicyclo[3.2.2]nonan-^{111a}) (53)

Ansatz: 1.68 g (10 mmol) 1-Bicyclo[3.2.2]nonancarbonsäure/10 ml

Thionylchlorid; lösen in 15 ml absol. Methylenchlorid

1.19 g (15 mmol) absol. Pyridin

1.35 g (15 mmol) *tert.*-Butylhydroperoxid

25 ml absol. Methylenchlorid

Ausb. 1.2 g (50 %), 0.8 g (33 %, Lit.^{111a}) 34 %) nach der 2. Chromatographie.

n_D^{20} 1.4792 (Lit.^{111a}) 1.4773).

IR (KBr): 1760 cm⁻¹ (C=O).

4.2.8. 3-Homoadamantan-^{111a,114}) (54)

Ansatz: 1.95 g (10 mmol) 3-Homoadamantancarbonsäure/10 ml Thio-

nylchlorid; lösen in 15 ml absol. Methylenchlorid

1.19 g (15 mmol) absol. Pyridin

1.35 g (15 mmol) -Butylhydroperoxid

25 ml absol. Methylenchlorid

Ausb. 1.65 g (39 %, Lit.^{111a}) 36 %, Lit.¹¹⁴) 72 %).

n_D^{20} 1.4974 (Lit.^{111a}) 1.4986, Lit.¹¹⁴) 1.4950).

IR (KBr): 1760 cm⁻¹ (C=O).

5. Synthese der Brückenkopfhalogenide

5.1. 1-Adamantyl-¹³⁵⁾

1-Adamantylbromid (56) war im Arbeitskreis vorhanden. Zur Reinigung wurde es im Vakuum sublimiert.

Schmp. 117 - 118 °C (Lit.¹³⁵⁾ 118 - 119 °C).

$C_{10}H_{15}Br$ (215.1)	Ber.	C 55.83	H 7.29	Br 37.14
	Gef.	C 56.07	H 7.03	Br 37.06

6.0 g (36 mmol) 1-Hydroxyadamantan (57) wurden vorsichtig mit 30 ml Thionylchlorid versetzt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Der nach dem Abdestillieren des Thionylchlorids erhaltene braune Rückstand wurde aus wäßrigem Methanol umkristallisiert und das so erhaltene 1-Adamantylchlorid (58) im Wasserstrahlvakuum sublimiert.

Ausb. 4.6 g (76 %, Lit.¹³⁵⁾ 85 %).

Schmp. 163 °C (Lit.¹³⁵⁾ 165 °C).

$C_{10}H_{15}Cl$ (170.7)	Ber.	C 70.37	H 8.86	Cl 20.77
	Gef.	C 70.64	H 8.79	Cl 20.90

5.2. 1-Bicyclo[3.2.2]nonyl-¹²⁷⁾

5.2.1. 1-Tosyloxymethyl-bicyclo[2.2.2]octan¹²⁷⁾ (59)

1.8 g (13 mmol) 1-Hydroxymethylbicyclo[2.2.2]octan in 10 ml absol. Pyridin wurden mit 2.7 g (14 mmol) Tosylchlorid versetzt und 15 h bei Zimmertemperatur stehengelassen. Nach Zugabe von Eiswasser wurden die ausgefallenen Kristalle abgenußt und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit 2 N Salzsäure, 2 N Sodalösung und mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde aus Äther/Petroläther (30 - 50 °C) umkristallisiert.

Ausb. 2.8 g (74 %, Lit.¹²⁷⁾ 94 %).

Schmp. 71 - 74 °C (Lit.¹²⁷⁾ 73 und 79 °C (dimorph)).

5.2.2. 1-Hydroxy-bicyclo[3.2.2]nonan¹²⁷⁾ (60)

2.5 g (8.5 mmol) Tosylat **59**, 1.8 g Calciumcarbonat und 60 ml 50 Vol.-proz. Dioxan wurden im Bombenrohr 14 h auf 145 °C erhitzt. Zu der filtrierten Lösung wurden 50 ml Wasser gegeben und insgesamt acht Mal mit insgesamt 200 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanlösungen wurden zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und über eine Kolonne eingedampft. Sublimation des Rückstandes bei 120 °C/12 Torr lieferte 0.9 g (76 %) Alkohol **60**.

Schmp. 190 - 193 °C (Lit.¹²⁷⁾ 199 - 201 °C (evakuierte Kapillare)).

Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich (SE 30/15 %/2 m, 170/105 °C, 12.5 min).

5.2.3. 1-Chlor-bicyclo[3.2.2]nonan¹²⁷⁾ (62)

Zu 1.0 g (8.4 mmol) Thionylchlorid wurden vorsichtig 0.2 g (1.4 mmol) Alkohol **60** gegeben. Die Lösung wurde 1 h unter Rückfluß gekocht, mit Eiswasser versetzt und dreimal mit insgesamt 30 ml Pentan extrahiert. Die Pentanlösungen wurden mit 2 N Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und über eine Kolonne eingedampft. Sublimation des Rückstandes bei 100 °C/12 Torr ergab 160 mg (72 %, Lit.¹²⁷⁾ 92 %) klebrige Substanz. Nach erneuter Sublimation blieben 140 mg (64 %) Chlorid **62** übrig.

Schmp. 96 - 99 °C (Lit.¹²⁷⁾ 100 - 103 °C (evakuierte Kapillare)).

Die Substanz war gaschromatographisch 95 % rein (SE 30/15 %/2 m, 170/105 °C, 14 min).

$C_9H_{15}Cl$ (158.7)	Ber.	C 68.12	H 9.53	Cl 22.35
	Gef.	C 67.93	H 9.93	Cl 21.68

5.2.4. 1-Brom-bicyclo[3.2.2]nonan (61)

Zu 0.2 g (1.4 mmol) Alkohol **60** gab man 1 ml mit Bromwasserstoff gesättigten Eisessig sowie 2 ml Äther und ließ 3 d bei Raumtemperatur stehen. Die gelbe Lösung wurde auf Eis gegossen und mit 2 N Natronlauge neutralisiert. Es wurde mit Äther extrahiert, mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels über eine Kolonne wurde bei 80 °C/12 Torr sublimiert.

Ausb. 0.1 g (35 %).

Schmp. 64 - 65 °C.

$C_9H_{15}Br$ (203.1)	Ber.	C 53.22	H 7.44	Br 39.94
	Gef.	C 53.21	H 7.69	Br 39.38

Die Substanz war gaschromatographisch 95 % rein (SE 30/15 %/ 2 m, 170/105 °C, 22 min).

5.3. 1-Bicyclo[2.2.2]octyl-

5.3.1. Silbersalz der 1-Bicyclo[2.2.2]octancarbonsäure¹²⁷⁾

4.7 g (31 mmol) Säure wurden in 35 ml Wasser suspendiert, mit 1 N Natronlauge neutralisiert (Indikator: Phenolphthalein) und unter Rühren mit einer Lösung von 5.3 g (31 mmol) Silbernitrat in 50 ml Wasser versetzt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und bei 50 °C im Wasserstrahlvakuum getrocknet.

Ausb. 7.4 g (90 %, Lit.¹²⁷⁾ 98 %).

5.3.2. 1-Chlor-bicyclo[2.2.2]octan^{127,139)} (64)

2.8 g (10.7 mmol) Silbersalz wurden in 25 ml absol. CCl_4 unter N_2 aufgeschlämmt. Unter Rückfluß und Rühren wurde 1 h Chlor eingeleitet und anschließend noch 1 h unter Rückfluß gekocht. Das ausgefallene Silberchlorid wurde abgenutscht und mit Äther gewaschen. Das Filtrat wurde mit 1 N Sodalösung und mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und über eine Kolonne eingedampft. Der Rückstand wurde in einem Säbelkolben mit angeschlossener Kühlfalle (flüssige Luft) bei $100^\circ\text{C}/20$ Torr destilliert und ergab 200 mg (13 %, Lit.¹³⁹⁾ 71 %) Chlorid 64.

5.3.3. 1-Brom-bicyclo[2.2.2]octan^{127,139)} (63)

2.8 g (10.7 mmol) Silbersalz wurden in einem mit Rührer, Kühler und Tropftrichter versehenen Dreihalskolben unter N_2 mit 20 ml Petroläther ($30 - 50^\circ\text{C}$) aufgeschlämmt. Dazu wurde unter heftigem Rühren 1.75 g (10.4 mmol) Brom (über Phosphorpentoxid destilliert) getropft und anschließend noch 30 min unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgte wie vorstehend beschrieben.

Ausb. 0.3 g (15 %, Lit.¹²⁷⁾ 84 %, Lit.¹³⁹⁾ 62 %).

6. Durchführung der Konkurrenzkinetischen Messungen

6.1. Reinigung der eingesetzten Lösungsmittel

Aceton wurde zweimal über Calciumchlorid gekocht und über eine Kolonne destilliert.

Sdp. 56°C (Lit.¹⁴⁷⁾ 56.2°C).

N,N-Dimethylformamid: s. S. 110.

1,4-Dioxan wurde mit verdünnter Salzsäure unter N_2 gekocht

und anschließend über Natrium. Nach der Destillation über eine Kolonne betrug der Sdp. 101°C (Lit.¹⁴⁷) 101.4°C).

Toluol wurde über Natrium gekocht und destilliert.
Sdp. 111°C (Lit.¹⁴⁷) 110.6°C).

Benzol wurde mit Salzsäure und Wasser ausgeschüttelt, über Natrium gekocht und anschließend destilliert.
Sdp. 80°C (Lit.¹⁴⁷) 80.1°C).

Acetonitril wurde über CaH_2 getrocknet und destilliert.
Sdp. 82°C (Lit.¹⁴⁷) 81°C).

Tetrachlorkohlenstoff wurde über Phosphorpentoxid destilliert und an basischem Aluminiumoxid chromatographiert.
Sdp. 77°C (Lit.¹⁴⁷) 76.7°C).

Cyclohexan wurde über Natrium gekocht und destilliert.
Sdp. 81°C (Lit.¹⁴⁷) 80.8°C).

Chloroform wurde über Phosphorpentoxid destilliert und an basischem Aluminiumoxid chromatographisch gereinigt.
Sdp. 61°C (Lit.¹⁴⁷) 61.2°C).

Nitromethan war käuflich (Aldrich) und wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.
Sdp. $100 - 102^{\circ}\text{C}$ (Lit.¹⁴⁷) 101.2°C).

6.2. Gaschromatographische Messungen

Die Maleinsäureanhydrid- und p-Benzochinon-Addukte der Diene **1a-e**, **2** und **3b** sowie die Maleinsäureanhydrid-Addukte der Diene **4b** und **4c** ließen sich gaschromatographisch trennen und planimetrisch auswerten.

Trotz einer großen Zahl von gepackten Säulen mit den verschiedensten Trennflüssigkeiten (SE 30 - 1, 2.5, 15 %; Reoplex 400 -

1, 15 %; Carbowax - 2, 4 %; Polyphenyläther - 1 %; DC 200 - 4 %), die zum Teil nach einer Vorschrift selbst angefertigt wurden¹⁷⁷⁾, sowie einiger Kapillarsäulen (Fluorsilikonöl, SE 30, Polyphenyläther) gelang in einigen Fällen eine gaschromatographische Bestimmung der Addukte nicht. Dies war der Fall bei den Addukten der substituierten Anthracene **4a-c**, des 1-Methoxybutadiens (**3a**), der 1-Butadiencarbonsäure (**3c**) und des 2,3-Dimethylbutadiens (**3e**). Die p-Benzochinon-Addukte der substituierten Anthracene und des 1-Butadiencarbonsäuremethylesters waren zu thermolabil, die Addukte des 2,3-Dimethylbutadiens ließen sich auf keiner der angegebenen Säulen trennen. Auch ein Übergang von unpolaren zu polaren Trennflüssigkeiten, die Verwendung von Trägermaterialien mit geringer spezifischer Oberfläche bei gepackten Säulen (Chromosorb W-HP, Merck) und eine geringe Belegung mit Trennflüssigkeit führte zu keinem meßbaren Erfolg. Die Zersetzung der Addukte (möglicherweise Retro-DIELS-ALDER-Reaktion) ließ eine Auswertung nicht zu.

6.2.1. Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte von Dienen im Konkurrenzsystem MA/BC

6.2.1.1. Vorbereitung und Durchführung der Messungen

Durch Zugabe der Diene zu einer Lösung der Dienophile Maleinsäureanhydrid (MA) und p-Benzochinon (BC) in Dioxan entstanden die entsprechenden DIELS-ALDER-Addukte. Um eine auswertbare Menge an Addukten zu erhalten, mußte je nach Dien mit einem überschuß des unreaktiveren Dienophils gearbeitet werden.

MA und BC wurden auf einer Analysenwaage (Ablesegenauigkeit 0.1 mg) eingewogen, das Lösungsmittel zugegeben und das Dien bei der jeweiligen Temperatur (25, 40, 70, 101 °C) zugesetzt. Bei tiefen Temperaturen bzw. sehr unreaktiven Dienen schützte man die Reaktionslösung vor Lichteinwirkung. Nach etwa 10 Halbwertszeiten erfolgte die gaschromatographische Analyse.

6.2.1.2. Auswertung der Meßergebnisse

Nach der Optimierung der gaschromatographischen Bedingungen (Säule, Temperatur) wurde der Gaschromatograph geeicht. Hierzu wog man die unabhängig synthetisierten und gereinigten Addukte des jeweiligen Diens mit MA und BC auf einer Analysenwaage ein, gab Dioxan zu und bestimmte das Flächenverhältnis der beiden Addukte durch planimetrische Auswertung. Das aus den Einwaagen berechnete molare Verhältnis der Addukte $[P_1]/[P_2]_{\text{ber}}$ wurde nach Gl. (19) mit dem durch quantitative Auswertung des Gaschromatogramms erhaltenen Wert $[P_1]/[P_2]_{\text{gef}}$ verglichen.

$$(18) \quad \frac{[P_1]}{[P_1]_{\text{ber}}} = F \cdot \frac{[P_2]}{[P_2]_{\text{gef}}}$$

Die Werte für die gaschromatographischen Eichfaktoren finden sich in der Tab. 17.

Bei der Bestimmung des Flächenverhältnisses der Addukte wurde jede Probe drei- bis viermal eingespritzt und jede Fläche viermal ermittelt. Der Mittelwert des Flächenverhältnisses wurde für die Auswertung benutzt. Verwendet wurde ein Perkin-Elmer-Fraktometer vom Typ F-20 in Verbindung mit einem Integrator "Minigrator" (Perkin-Elmer).

Aus den Einwaagen der Dienophile und den korrigierten Flächenverhältnissen der Addukte ließ sich die Konkurrenzkonstante κ berechnen. Die Bestimmung der Differenzen der Aktivierungsparameter $\Delta\Delta H^\ddagger$ bzw. $\Delta\Delta S^\ddagger$ aus der Temperaturabhängigkeit der κ -Werte erfolgte mit dem programmierbaren Taschenrechner HP-65 in Verbindung mit dem in Abschn. A.1.4 beschriebenen Programmen.

6.2.1.3. Beispiel

Ermittlung der Konkurrenzkonstanten des Tetrachlorcyclopentadiens (**1b**) bei 70 °C

In zwei 100-ml-Dreihalskolben wog man 4234.2 mg (43.2 mmol) MA, 2792.4 mg (25.8 mmol) bzw. 2242.7 mg (20.8 mmol) BC ein und

gab 90 ml Lösungsmittel zu. Die Kolben wurden mit einem Rückflußkühler mit aufgesetztem Trockenrohr und einem Innenthermometer versehen, in ein thermostatisiertes Ölbad (Temperaturkonstanz $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$) gebracht und die Lösungen magnetisch gerührt. Wenn die entsprechende Temperatur erreicht war (Innenthermometer), wurden jeweils 406 mg (2 mmol) Tetrachlorcyclopentadien (gelöst in 1 ml Dioxan) zugesetzt.

Nach Ablauf von etwa 10 Halbwertszeiten entnahm man mit einer Pipette 3 - 4 Proben von ca. 5 ml. Diese wurden in kleine Präparategläschen gefüllt, ca. 10 min im Kühlschrank abgekühlt und gaschromatographisch untersucht. Benutzt wurden folgende Säulen: SE 30/15 %/1m bei **1a** und **1e**, SE 30/1 %/2 m bei **1b** und Reoplex 400/1 %/2 m bei **2** und **3b**. Eingespritzt wurden 0.3 - 1.0 μl mit 1- μl -Hamilton-Spritzen.

Aus Tab. 11 lassen sich die jeweils eingewogenen Mengen der Diene ablesen.

Tab. 11. Eingewogene Mengen an MA und BC.

Probe	MA mg	mmol	BC mg	mmol
1	4234.2	43.2	2792.4	25.8
2	6998.2	71.4	2242.7	20.8

Das Verhältnis MA/BC, die durch planimetrische Auswertung erhaltenen Flächenverhältnisse der beiden Addukte und deren Mittelwert sowie die mit dem Eichfaktor F multiplizierten Werte der Flächenverhältnisse sind in Tab. 12 enthalten.

Tab. 12. Verhältnisse MA/BC, Flächenverhältnis **7b/8b** und Konkurrenzkonstanten des Tetrachlorcyclopentadiens.

Probe	$\frac{MA}{BC}$	$\frac{7b}{8b}$	MW	κ	$\kappa \cdot F$
1	0.60	0.36 0.37 0.39	0.37	0.2	0.3
2	0.29	0.64 0.76 0.69	0.70	0.2	0.3

Die Konkurrenzkonstante des Tetrachlorcyclopentadiens berechnete sich nach Gl. (18) in beiden Fällen zu 0.3.

$$(26) \quad \kappa = \frac{[BC][P_{MA}]}{[MA][P_{BC}]}$$

[BC], [MA]: Einwaagen an MA (**5**) bzw. BC (**6**)

$[P_{MA}]$, $[P_{BC}]$: Konzentration der Dienaddukte mit MA bzw. BC

Aus der Bestimmung der Konkurrenzkonstanten bei den verschiedenen Temperaturen ergaben sich folgende Werte für κ und $\lg \kappa$:

T [°C]	$\kappa \pm \sigma$	$\lg \kappa$	Molekulargewichte:	
25	0.2 ± 0.02	- 0.70	98.1	Maleinsäureanhydrid
40	0.3 ± 0.02	- 0.52	108.1	p-Benzochinon
70	0.3 ± 0.04	- 0.52	301.9	7b
101	0.3 ± 0.02	- 0.52	312.0	8b

Daraus ließen sich nach Gl. (19) folgende Differenzen der Aktivierungsparameter berechnen:

$$\Delta\Delta H^\ddagger = - 1.0 \pm 0.4 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \left[- 4.1 \pm 1.65 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right]$$

$$\Delta\Delta S^\ddagger = - 0.2 \pm 1.2 \text{ e.u.} \left[- 1.5 \pm 5.00 \frac{\text{cal}}{\text{J} \cdot \text{mol}} \right]$$

$$(19) \quad \lg \kappa = \frac{\Delta H_{BC}^{\ddagger} - \Delta H_{MA}^{\ddagger}}{2.303 \cdot R \cdot T} - \frac{\Delta H_{BC}^{\ddagger} - \Delta H_{MA}^{\ddagger}}{2.303 \cdot R}$$

6.2.2. Lösungsmittelabhängigkeit der Selektivitätswerte von MA im Konkurrenzsystem 9,10-Dimethylantracen/9-Methylantracen

6.2.2.1. Vorbereitung und Durchführung der Messungen

0.5 mmol 9,10-Dimethylantracen (**4c**) und 5.0 mmol 9-Methylantracen (**4b**) wurden auf einer Analysenwaage mit 1proz. Genauigkeit direkt in einen Schliffkolben abgewogen und das entsprechende Lösungsmittel zugegeben. Der Kolben wurde in einen Wasserthermostaten ($40 \pm 1^\circ\text{C}$) gehängt und ca. 30 min thermostatisiert. 0.05 mmol MA wurden in 3 ml Lösungsmittel gelöst mit einer Spritze zugegeben und die Reaktionsmischung gut durchgeschüttelt. Nach mindestens 10 Halbwertszeiten (ca. 1 min) entnahm man mit einer Glaspipette mehrere Proben (jeweils 5 ml). Bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung entfernte man zunächst den Hauptteil des Lösungsmittels je nach Siedepunkt am Rotationsverdampfer oder durch Destillation mit einer Mikrobrücke und gab anschließend 0.3 - 0.5 ml Chloroform zu. Die gaschromatographische Trennung der Addukte der substituierten Anthracene gelang auf einer SE-30-Säule (1 %/2 m).

6.2.2.2. Auswertung der Meßergebnisse

Der gaschromatographische Eichfaktor F (s. S. 122) wurde zu 1.0 ± 0.1 bestimmt. Das Flächenverhältnis der beiden MA-Addukte **13b:13c** erhielt man durch planimetrische Auswertung der Gaschromatogramme (Mittelwertbildung aus 3 - 4 Flächenbestimmungen).

Die Konkurrenzkonstante κ in den verschiedenen Lösungsmitteln ließ sich nach Gl. (22) berechnen.

$$(22) \quad \kappa = \frac{[4b][13c]}{[4c][13b]}$$

6.2.2.3. Beispiel

Ermittlung der Konkurrenzkonstanten in Toluol

Tab. 13 enthält die Einwaagen der beiden Diene **4b** und **4c** und des MA, Tab. 14 das molare Verhältnis **4b/4c** sowie das Flächenverhältnis **13c/13b**.

Tab. 13. Einwaagen der Diene **4b** und **4c** sowie des MA.

Probe	4b mg	mmol	4c mg	mmol	MA mg	mmol
1	1008.9	5.25	108.6	0.53	5.5	0.06
2	1014.1	5.27	105.6	0.51	5.0	0.05

Tab. 14. Einwaageverhältnis der beiden Diene **4b/4c**, Verhältnis der gebildeten Addukte **13c/13b** und Konkurrenzkonstante κ des MA im System **4b/4c**.

Probe	4b/4c	13c/13b	κ	Molekulargewichte:	
				98.1	Maleinsäureanhydrid
				192.2	9-Methylantracen
1	9.91	2.4	23.8	206.2	9,10-Dimethylantracen
2	10.33	2.3	23.8	290.3	13b
				304.3	13c

Der κ -Wert von 24 ergibt sich aus Gl. (22).

6.3. ¹H-NMR-spektroskopische Messungen

Das Verhältnis der Addukte des 1-Methoxybutadiens und des 1-Butadiencarbonsäuremethylesters ließ sich wegen der Thermolabilität der Addukte gaschromatographisch nicht bestimmen, konnte aber aus den ¹H-NMR-Spektren ermittelt werden.

6.3.1. Vorbereitung und Durchführung der Messungen

Die Konkurrenzexperimente wurden völlig analog wie im Abschn. 6.2.1.1 beschrieben bei vier Temperaturen und im Falle des 1-Methoxybutadiens außerdem bei verschiedenen Dienophil-Konzentrationen durchgeführt. Zur Auswertung mußte die Reaktionsmischung aufgearbeitet werden. Das Adduktverhältnis erhielt man aus den einzelnen ^1H -NMR-Spektren aus der Integration des Spektrometers.

Die Konkurrenzkonstante des 1-Methoxybutadiens bei den beiden extremen Temperaturen (25 und 101 °C) wurde graphisch ermittelt (s. S. 130). Dabei wurde das Verhältnis MA/BC zwischen 1:2 und 1:8 variiert (Dien:MA:BC = 1:10:20 bis 1:10:80).

6.3.2. Auswertung der Meßergebnisse

Die Signale der OCH_3 -Gruppen der Addukte des 1-Methoxybutadiens waren in Deuteriochloroform deutlich getrennt und ließen eine quantitative Auswertung der einzelnen ^1H -NMR-Spektren zu. Für die Addukte des 1-Butadiencarbonsäuremethylesters gelang die Trennung der intensiven Singlets der CO_2CH_3 -Protonen in Benzol (s. Abb. 28, S. 128).

Die erhaltenen Spektren wurden im gewünschten Protonenbereich gedehnt und verstärkt, um die beiden Addukte gut nebeneinander bestimmen zu können.

In zwei unabhängig durchgeführten Blindversuchen wurden MA, BC, die beiden Anthracene sowie die beiden unabhängig synthetisierten MA- und BC-Addukte auf einer Analysenwaage abgewogen und Lösungsmittel zugegeben. Nach der Aufarbeitung (s. S. 129) erhielt man innerhalb der Fehlergrenze reproduzierbare Ergebnisse.

Die Konkurrenzkonstante des 1-Methoxybutadiens bei 40 und 70 °C und die Selektivitätswerte des 1-Butadiencarbonsäuremethylesters bei allen 4 Temperaturen ließen sich nach Gl. (18) (s. S. 124) aus der Einwaage der beiden Dienophile und dem Verhältnis der entstandenen Addukte berechnen.

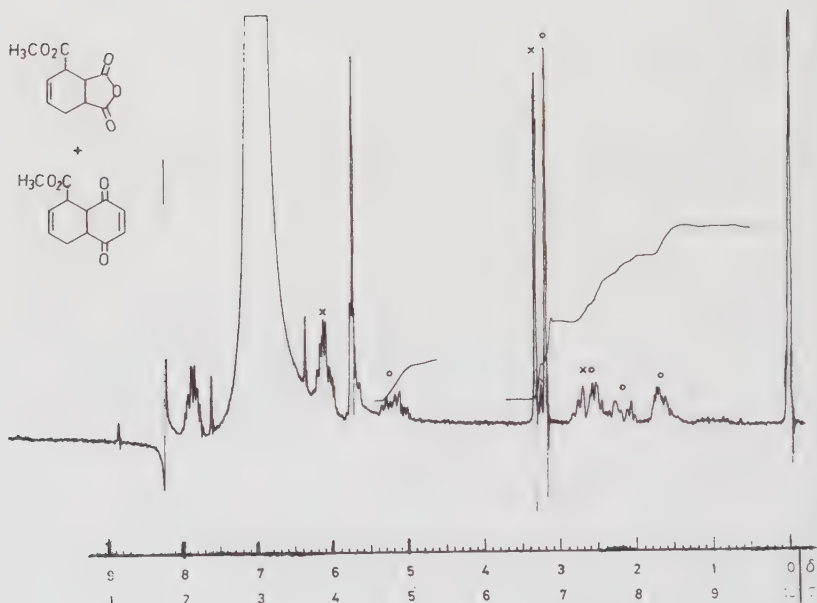


Abb. 27. ¹H-NMR-Spektrum einer Mischung der beiden Addukte des 1-Butadiencarbonsäuremethylesters in Benzol.
X = MA-Addukt (11c), O = BC-Addukt (12c).

Bei den beiden extremen Temperaturen (25 und 101 °C) des 1-Methoxybutadiens erhielt man die Konkurrenzkonstante graphisch durch Auftragen verschiedener angesetzter Konzentrationsverhältnisse der Dienophile gegen die jeweils ermittelten Adduktverhältnisse. Es resultiert eine Gerade aus deren Steigung die Konkurrenzkonstante x berechnet werden konnte (s. Abb. 28, S. 130).

6.3.3. Beispiel

Ermittlung der Konkurrenzkonstanten des 1-Methoxybutadiens bei 25 °C

Tab. 15 enthält die Einwaagen der beiden Dienophile MA und BC.

Tab. 15. Einwaagen an MA und BC.

Probe	MA mg	mmol	BC mg	mmol
1	544.2	5.55	1035.4	9.58
2	527.6	5.38	1108.4	10.25
3	563.2	5.74	1800.0	16.65
4	507.2	5.17	2183.5	20.20
5	532.6	5.43	4232.9	39.16
6	553.6	5.65	5024.2	46.48

Zur Aufarbeitung wurden mit einer Glaspipette 10 ml Lösung aus dem Reaktionsgefäß entnommen, in einen 50-ml-Schliffkolben gegeben und ein Schaumfänger aufgesetzt. Der Hauptteil des Lösungsmittels ließ sich durch Anlegen eines Wasserstrahlvakuum (60 - 80 min) entfernen. Der überwiegende Teil des p-Benzochinons sublimierte im Ölpumpenvakuum (ca. 30 - 40 min, 10^{-1} bis 10^{-2} Torr). Zum verbleibenden festen Rückstand gab man ca. 2 ml Deuteriochloroform und filtrierte durch ein kleines Faltenfilter in ein NMR-Röhrchen.

Das aus den Einwaagen berechnete molare Verhältnis BC/MA sowie das aus den ^1H -NMR-Spektren ermittelte Flächenverhältnis der beiden Addukte des 1-Methoxybutadiens sind in Tab. 16 angegeben.

Tab. 16. Molares Verhältnis BC/MA und Flächenverhältnis **12a**/**11a** (und Mittelwerte).

Probe	BC/MA	12a/11a				MW
1	1.73	1.2	1.0	1.2	1.0	1.1
2	1.91	1.2	1.1	1.2		1.2
3	2.90	1.9	1.5	1.8		1.7
4	3.90	2.4	2.8	2.3	2.4	2.5
5	7.21	3.9	4.6	4.8		4.4
6	8.23	5.0	4.7	4.7		4.8

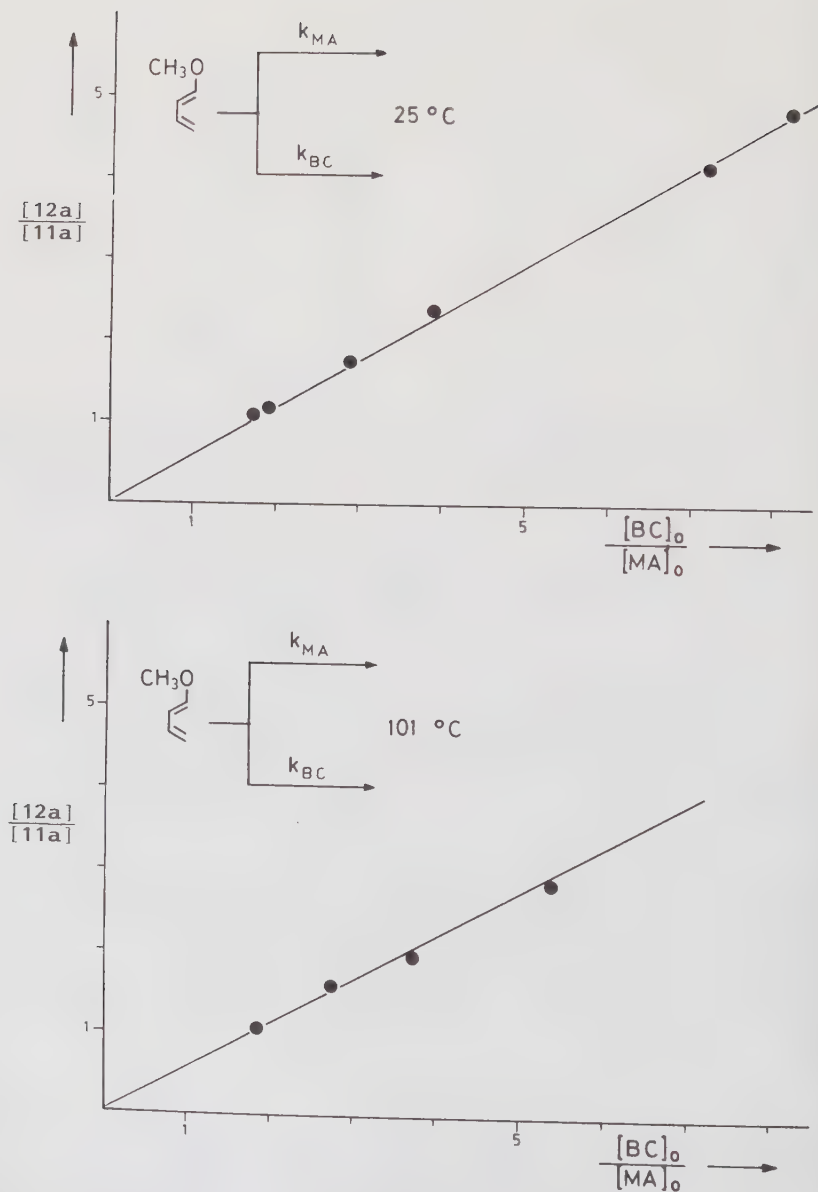


Abb. 28. Konzentrationsabhängigkeit der Konkurrenzkonstanten k des 1-Methoxybutadiens im Konkurrenzsystem Maleinsäureanhydrid/p-Benzochinon bei 25 und 101 °C.

Aus den angegebenen Werten ließ sich durch Ausgleichsrechnung mit Hilfe der angegebenen Rechenprogramme die Konkurrenzkonstante des 1-Methoxybutadiens bei 25 °C berechnen. In Abb. 29 (S. 130) wurden zusätzlich die Konzentrationsverhältnisse der Dienophile gegen die jeweils ermittelten Adduktverhältnisse aufgetragen.

7. Meßergebnisse bei den DIELS-ALDER-Reaktionen

Temperaturabhängigkeit der Selektivitätswerte im Konkurrenzsystem MA/BC

Tab. 17. Gaschromatographisch bestimmte Konkurrenzkonstanten der Diene **1a-c**, **2** und **3b** im Konkurrenzsystem MA/BC.

T in °C

Einwaagen an MA, BC in mmol

$\Delta\Delta H^\ddagger$ in kcal/mol (in Klammern kJ/mol)

$\Delta\Delta S^\ddagger$ in Clausius (in Klammern J/mol·K)

Lösungsmittelvolumen: 90 ml Dioxan

1a

T	MA	BC	BC/MA	F	$\kappa \pm \sigma$	lg κ
25	12.21	84.41	6.91	0.6	7.1 ± 0	0.85
25	10.31	84.60	8.21	0.8	6.0 ± 0.2	0.78
40	10.08	93.68	9.29	0.6	5.5 ± 0.2	0.74
70	12.14	85.14	7.01	0.8	5.9 ± 0.3	0.77
101	10.57	85.82	8.12	0.8	4.3 ± 0.1	0.63
101	14.13	83.50	5.91	0.6	4.3 ± 0.2	0.63
101	11.81	83.77	7.09	0.6	4.5 ± 0.1	0.65

$$\Delta\Delta H^\ddagger = 1.1 \pm 0.24 \quad (4.7 \pm 1.00)$$

$$\Delta\Delta S^\ddagger = 0 + 0.71 \quad (0 \pm 2.99)$$

Tab. 17. (Fortsetzung)

2

T	MA	BC	BC/MA	F	$\kappa \pm \sigma$	$\lg \kappa$
25	12.66	83.71	6.61	0.6	5.3 ± 0.2	0.72
25	12.27	83.73	6.82	0.5	5.7 ± 0.3	0.75
40	12.62	84.67	6.71	0.6	5.0 ± 0.1	0.69
70	12.01	86.20	7.18	0.6	4.8 ± 0.1	0.68
101	11.37	84.62	7.45	0.6	3.9 ± 0.3	0.59

$$\Delta\Delta H^{\ddagger} = 0.9 \pm 0.18 \quad (3.6 \pm 0.77)$$

$$\Delta\Delta S^{\ddagger} = -0.4 \pm 0.57 \quad (-1.9 \pm 2.40)$$

3b

T	MA	BC	BC/MA	F	$\kappa \pm \sigma$	$\lg \kappa$
25	21.32	80.69	3.78	0.6	3.5 ± 0.3	0.54
40	23.41	76.08	2.35	0.6	3.4 ± 0.4	0.53
70	22.85	74.88	3.28	0.6	2.9 ± 0.3	0.47
101	20.60	77.70	3.77	0.7	2.7 ± 0.3	0.44

$$\Delta\Delta H^{\ddagger} = 0.7 \pm 0.08 \quad (3.0 \pm 0.33)$$

$$\Delta\Delta S^{\ddagger} = -0.1 \pm 0.24 \quad (-0.4 \pm 1.02)$$

Tab. 17. (Fortsetzung)

1b

T	MA	BC	BC/MA	F	$\kappa \pm \sigma$	$\lg \kappa$
25	41.17	24.90	0.60	1.2	0.1 ± 0.02	- 0.70
25	71.03	19.83	0.28	1.5	0.2 ± 0.04	- 0.78
40	39.84	25.29	0.63	1.2	0.2 ± 0.01	- 0.61
40	71.69	20.33	0.28	1.5	0.3 ± 0.02	- 0.56
70	43.18	25.83	0.60	1.2	0.3 ± 0.02	- 0.52
70	71.37	20.75	0.29	1.5	0.3 ± 0.06	- 0.52
101	41.72	27.33	0.65	1.5	0.3 ± 0.01	- 0.51
101	42.54	18.89	0.44	1.2	0.3 ± 0.02	- 0.56
101	45.65	19.24	0.42	1.5	0.3 ± 0.02	- 0.52

$$\Delta\Delta H^{\ddagger} = - 1.2 \pm 0.34 \quad (- 5.1 \pm 1.41)$$

$$\Delta\Delta S^{\ddagger} = - 0.9 \pm 1.01 \quad (- 3.9 \pm 4.24)$$

1c

T	MA	BC	BC/MA	F	$\kappa \pm \sigma$	$\lg \kappa$
25	105.92	19.43	0.18	1.5	0.1 ± 0.01	- 1.00
40	106.03	19.56	0.18	1.5	0.2 ± 0.02	- 0.72
70	102.91	20.50	0.20	1.3	0.2 ± 0.03	- 0.71
70	104.07	19.18	0.18	1.5	0.2 ± 0.02	- 0.73
101	104.24	20.18	0.19	1.3	0.2 ± 0.02	- 0.63
101	101.51	23.68	0.23	1.5	0.2 ± 0	- 0.64

$$\Delta\Delta H^{\ddagger} = - 1.9 \pm 0.57 \quad (- 8.0 \pm 2.40)$$

$$\Delta\Delta S^{\ddagger} = - 2.3 \pm 1.69 \quad (- 9.7 \pm 7.09)$$

Tab. 18. ^1H -NMR-spektroskopisch ermittelte Konkurrenzkonstanten der Diene **3a** und **3b** im Konkurrenzsystem MA/BC.

Lösungsmittelvolumen: 40 ml Dioxan.

Vgl. auch Legende zu Tab. 17, S. 131.

3c

T	MA	BC	BC/MA	$\kappa \pm \sigma$	$\lg \kappa$
25	5.35	9.71	1.81	2.2 ± 0.1	0.33
40	5.62	9.76	2.00	2.0 ± 0	0.30
70	5.62	12.19	2.17	2.1 ± 0.1	0.32
101	5.35	15.55	2.91	2.1 ± 0.2	0.32

$$\Delta\Delta H^\ddagger = 0 \pm 0.14 \quad (0 \pm 0.57)$$

$$\Delta\Delta S^\ddagger = -1.5 \pm 0.41 \quad (-6.1 \pm 1.72)$$

3a

T	MA	BC	BC/MA	$\kappa \pm \sigma$	$\lg \kappa$	12a/11a
40	5.53	12.49	2.26	1.8 ± 0.1	0.24	-
70	5.95	11.03	1.86	1.7 ± 0.1	0.22	-
25	5.55	9.58	1.73			1.1
25	5.38	10.25	1.91			1.2
25	5.74	16.65	2.90	1.8	0.26	1.7
25	5.17	20.20	3.90			2.4
25	5.65	46.48	8.23			4.7
101	5.53	10.41	1.88			1.1
101	5.47	15.21	2.77			1.6
101	5.37	20.19	3.76	1.9	0.27	2.1
101	5.65	30.46	5.39			3.0

$$\Delta\Delta H^\ddagger = 0 \pm 0.24 \quad (0.2 \pm 0.99)$$

$$\Delta\Delta S^\ddagger = -1.2 \pm 0.72 \quad (-5.2 \pm 3.02)$$

Tab. 19. Gaschromatographisch bestimmte Konkurrenzkonstanten des Maleinsäureanhydrids im Konkurrenzsystem 9,10-Dimethylantracen/9-Methylantracen bei 40 °C.

Lösungsmittelvolumen: 15 ml

Einwaagen an **4b**, **4c** in mmol

Lösungsmittel	4b	4c	4b/4c	$\kappa \pm \sigma$	$\lg \kappa$
Aceton	5.09	0.49	10.39	22 ± 1.2	1.34
Dioxan	5.37	0.50	10.74	20 ± 1.2	1.31
Dimethylformamid	5.17	0.51	10.14	21 ± 3.8	1.32
Toluol	5.27	0.51	10.33	24 ± 0.8	1.38
	5.25	0.53	9.91	24 ± 1.7	1.38
Benzol	5.31	0.49	10.84	24 ± 0.5	1.37
	5.39	0.52	10.37	23 ± 1.1	1.36
Acetonitril	5.75	0.51	11.27	25 ± 0.9	1.40
	5.06	0.50	10.12	27 ± 1.8	1.42
Nitromethan	5.36	0.51	10.51	24 ± 2.5	1.39
	5.02	0.50	10.04	24 ± 2.5	1.38
CCl ₄	5.09	0.53	9.60	25 ± 0.8	1.40
Cyclohexan	5.25	0.54	9.72	27 ± 1.9	1.46
	5.02	0.51	9.84	29 ± 1.5	1.46
Chloroform	5.16	0.51	10.12	27 ± 2.1	1.43
	5.02	0.51	9.84	29 ± 1.1	1.46

8. Durchführung der Konkurrenzexperimente bei den Brückenkopfradikalen

8.1. Reinigung der eingesetzten Lösungsmittel

Bromtrichlormethan (Merck-Schuchardt) wurde unter Lichtausschluß über eine 75 cm lange Drehbandkolonne destilliert und in einer braunen Flasche aufbewahrt.

Sdp. 104 - 105 °C (Lit.¹⁴⁷⁾ 106 °C).

Reinigung von Benzol und CCl₄ s. S. 120.

8.2. Vorbereitung und Durchführung der Messungen

Die Brückenkopfradikale wurden in allen Fällen aus den entsprechenden Percarbonsäure-*tert.*-butylperestern erzeugt und in Gegenwart von Bromtrichlormethan und Tetrachlorkohlenstoff zer-
setzt. Frühere Konkurrenzmessungen von HERWIG¹¹⁴⁾ hatten gezeigt, daß durch Triphenylmethan als Ketteninhibitor die entstehenden Fortpflanzungsradikale abgefangen wurden.

Um eine auswertbare Menge der jeweiligen Halogenide zu erhalten, war es notwendig, mit einem großen Überschuß an Tetrachlorkohlenstoff zu arbeiten.

Perester, Triphenylmethan, CBrCl_3 und CCl_4 wurden ungefähr im Molverhältnis 1:5:10:1000 auf einer Analysenwaage eingewogen und in einer Glasampulle bei der jeweiligen Temperatur zer-
setzt. Nach etwa 10 Halbwertszeiten wurde die Probe gezogen und die Lösung gaschromatographisch analysiert.

Da nicht alles gebildete Chlorid aus der Reaktion des Radikals mit CCl_4 entstanden sein muß, sondern auch ein Teil aus der Reaktion mit den Chloratomen des CBrCl_3 herrühren kann, wurde bei 1 - 2 Proben parallel das CCl_4 durch Benzol ersetzt. Zur quantitativen Bestimmung des Chlorids wurde zusätzlich jeweils eine Probe des Peresters in CCl_4 (ohne Zugabe von CBrCl_3) zer-
setzt.

8.3. Auswertung der Meßergebnisse

Nach der Optimierung der gaschromatographischen Bedingungen wurde im Falle der 1-Adamantyl- und der 1-Bicyclo[3.2.2]nonyl-
halogenide eine Eichung des Gaschromatographen vorgenommen. Hierzu wurde das aus den Einwaagen berechnete molare Verhältnis der jeweiligen Halogenide mit dem nach quantitativer Auswertung der Gaschromatogramme erhaltenen Werte verglichen (s. Gl. (18), S. 21). In beiden Fällen stimmten der berechnete und der experimentell bestimmte Wert innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 5\%$ überein. Für die von HERWIG mit Hilfe von Standardsubstanzen bestimmten Flächenfaktoren der übrigen 6 Halogenidpaare lagen

die Abweichungen in der gleichen Größenordnung. Daher wurde für sie auf gaschromatographische Korrekturfaktoren verzichtet.

Das Flächenverhältnis der Halogenide ließ sich durch elektronische Integration der Gaschromatogramme ermitteln (Mittelwertbildung aus 2 - 4 Einspritzungen). Die Mittelwerte der experimentell bestimmten Flächenverhältnisse $RC1/RBr$ wurden gegen die aus den Einwaagen ermittelten Verhältnisse der Halogenmethane $CCl_4/CBrCl_3$ aufgetragen. Die Auswertung wurde mit dem programmierbaren Taschenrechner HP-65 in Verbindung mit den in Abschn. B.3.2 beschriebenen Programmen durchgeführt. Aus der Steigung der Geraden nach Gl. (24) (s. S. 60) wurde die Konkurrenzkonstante berechnet.

$$(24) \quad \frac{[RC1]}{[RBr]} = \frac{1}{K} \cdot \frac{[CCl_4]}{[CBrCl_3]}$$

Außer beim 1-Adamantyl- und beim 1-Homocubylradikal entstand in allen Fällen auch bei der Blindprobe in Benzol Chlorid. In diesen Fällen verlief die Gerade bei der Ermittlung der Konkurrenzkonstanten nicht durch den Nullpunkt, sondern schnitt die Ordinate im Punkt $CCl_4/CBrCl_3 = 0$.

8.4. Beispiel

Ermittlung der Konkurrenzkonstanten des 1-Homocubylradikals bei 110 °C

Neun 50-ml-Erlenmeyerkolben wurden mit Stickstoff ausgespült und mit Schliffstopfen verschlossen. In jeden Kolben wurden ca. 70 mg Triphenylmethan eingewogen. In den ersten Kolben wog man 11.7 mg (0.05 mmol) Perester ein und gab dann die ca. 10-molare Menge an $CBrCl_3$ dazu. Diese wurde wie das anschließend zugegebene CCl_4 durch Differenzwägung genau ausgewogen. Die weiteren Proben wurden auf die gleiche Weise aufgefüllt, jedoch steigerte man entweder die Menge an $CBrCl_3$ bei konstanter Menge an CCl_4 (8 ml) oder man steigerte die Menge an CCl_4 bis auf 9 ml bei konstanter $CBrCl_3$ -Menge (ca. 0.5 mmol). Bei einer

Probe wurde das CCl_4 durch 8 ml Benzol ersetzt.

Die erhaltenen Lösungen wurden 5 Minuten abgekühlt (Tiefkühlfach), quantitativ in mit Stickstoff ausgespülte Glasampullen umgefüllt, unter Stickstoff abgekühlt und mit einem Handgebläse die Glasampullen abgeschmolzen. Nach dem Auftauen wurden sie in ein Ölbad von $110 \pm 1^\circ\text{C}$ gestellt und dort vor Licht geschützt für 10 h (ca. 10 Halbwertszeiten) belassen. Dann wurden die Glasampullen im Tiefkühlfach abgekühlt und mit einem Glas-
schneider geöffnet. Der Inhalt wurde in kleine Präparategläschen quantitativ umgefüllt und gaschromatographisch analysiert. Eingespritzt wurden 0.3 - 0.9 μl mit 1- μl -Hamilton-Spritzen. Tab. 20 enthält die eingewogenen Mengen an 3-Homocubanpercarbonsäure-*tert.*-butylester, CBrCl_3 und CCl_4 [mg].

Tab. 20. Eingewogene Mengen an 3-Homocubanpercarbonsäure-*tert.*-butylester, CBrCl_3 und CCl_4 [mg]; Blindversuch: Benzol.

Perester	CBrCl_3	CCl_4	Benzol
15.0	176.6	-	6975
12.7	105.9	2344.5	-
12.8	113.3	6194.0	-
10.1	94.9	7069.3	-
14.9	119.1	9198.5	-
11.6	118.5	12443.9	-
12.2	101.3	13996.1	-
11.3	94.9	16223.9	-
17.6	-	14691.5	-

In Tab. 21 sind die durch Integration ermittelten Flächenverhältnisse RCl/RBr und das aus Tab. 20 in Molmengen umgerechnete Verhältnis $\text{CCl}_4/\text{CBrCl}_3$ angegeben.

Tab. 21. Aus der gaschromatographischen Analyse erhaltene Ausbeuteverhältnisse und molare Mengen der Einwaagen an Perester, CBrCl_3 und CCl_4 .

Probe	Perester	CBrCl_3	CCl_4	$\text{CCl}_4/\text{CBrCl}_3$	RCl/RBr
1	0.06	0.89	Benzol	0	0
2	0.05	0.53	15.24	28.8	0.4
3	0.06	0.57	40.26	70.6	1.0
4	0.04	0.48	45.95	95.7	1.3
5	0.06	0.60	59.79	99.7	1.5
6	0.05	0.60	80.89	134.8	2.0
7	0.05	0.51	90.98	178.7	2.6
8	0.05	0.48	105.46	219.7	3.3
9	0.08	-	95.50	-	-

Molekulargewichte: 234.40 1-Homocubanpercarbonsäure-tert.-butylester
 244.32 Triphenylmethan
 198.27 Bromtrichlormethan
 153.82 Tetrachlorkohlenstoff

Beim Auftragen des Einwaageverhältnisse der Halogenmethane $\text{CCl}_4/\text{CBrCl}_3$ gegen die Flächenverhältnisse der Brückenkopfhalogene RCl/RBr resultiert eine Gerade, aus deren Steigung sich die Konkurrenzkonstante des 1-Homocubylradikals bei 110 °C zu 67 errechnen läßt (s. Gl. (24), S. 137; Abb. 30, S. 140).

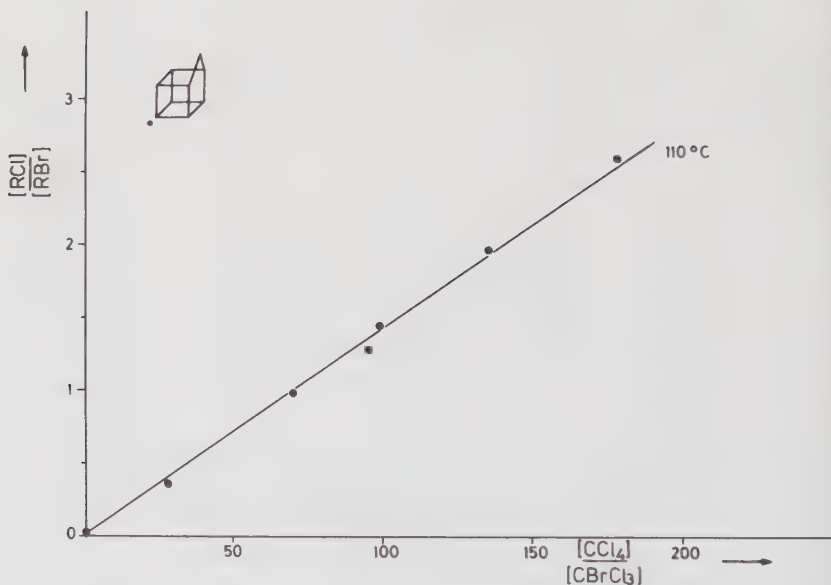


Abb. 29. Ermittlung der Konkurrenzkonstanten des 1-Homocubylradikals aus der Steigung der Geraden $CCl_4/CBrCl_3$ gegen RCI/RBr .

Analog wurden die Konstanten der anderen Brückenkopfradikale bei den jeweiligen Temperaturen ermittelt.

Die Ausbeute an Halogenid ließ sich nach Gl. (25) berechnen:

$$(25) \quad c(Hal) = \frac{f \cdot c(St) \cdot F(Hal)}{F(St)}$$

- $c(Hal)$ Ausbeute der Halogenverbindung in mg
 f Flächenfaktor (= 1.0)
 $c(St)$ zugegebene Menge an Standardsubstanz in mg
 $F(Hal)$
 $F(St)$ gaschromatographisch ermittelte Flächen der Halogenverbindung bzw. der Standardsubstanz

Alle Brückenkopfhalogenide ließen sich auf 2 m langen Säulen mit der Trennflüssigkeit SE 30 (Belegung 15 %) auftrennen.

Die jeweiligen Zersetzungsbedingungen der Perester sind in

Tab. 23 angegeben. Die Bedingungen der gaschromatographischen Analyse und die Ausbeute an Halogeniden befinden sich in Tab. 22.

Die Fehler für die Messungen sind relativ groß, da durch die aufwendige Arbeitsmethode mit den Glasampullen leicht Fehlerquellen auftreten konnten. Vor allem die Bromide zersetzen sich unter den Bedingungen der gaschromatographischen Analyse leicht. In diesen Fällen mußte bei möglichst tiefen Temperaturen und mit einem Glaseinsatz im Einspritzblock gearbeitet werden.

Tab. 22. Bedingungen der gaschromatographischen Trennung der Chloride RCl und der Bromide RBr.

Halogenide	Temp. [$^{\circ}$ C] Inj./Säule	Standardsubstanz	Ausbeute % RCl + RBr
1-Adamantyl-	160/130	4-Brom- <i>tert.</i> - butylbenzol	60 - 75
1-Bicyclo[2.2.2]- octyl-	140/100	<i>tert.</i> -Butylbenzol	39 - 45
3-Homoadamantyl-	200/120	4-Methoxy- <i>tert.</i> - butylbenzol	54 - 62
1-Bicyclo[3.2.1]- octyl-	180/100	Anisol	45 - 51
1-Bicyclo[2.2.1]- heptyl-	170/105	<i>n</i> -Octan	29 - 50
1-Homoadamantyl-	200/120	4-Methoxy- <i>tert.</i> - butylbenzol	54 - 62
1-Homocubyl-	190/ 90	2-Chlornaphthalin	24 - 42
1-Bicyclo[3.2.2]- nonyl-	165/110	<i>tert.</i> -Butylbenzol	26 - 40

9. Meßergebnisse bei der Halogenabstraktion

Tab. 23. Gaschromatographisch bestimmte Konkurrenzkonstanten der Brückenkopfradikale **67** - **74** im Konkurrenzsystem $\text{CBrCl}_3/\text{CCl}_4$.

Einwaagen an Perester, CBrCl_3 und CCl_4 in mmol;

$\Delta\Delta H^\ddagger$ in kcal/mol (in Klammern kJ/mol);

$\Delta\Delta S^\ddagger$ in Clausius (in Klammern J/mol·K).

Bei allen Messungen wurden ca. 70 mg Triphenylmethan zugesetzt.



(73)

90 °C, 133 Stunden

Perester	CBrCl_3	CCl_4	$\text{CCl}_4/\text{CBrCl}_3$	RCl/RBr
0.05	0.64	Benzol	0	0
0.06	0.60	18.63	31.1	0.4
0.05	0.68	35.38	52.0	0.7
0.06	0.53	42.87	80.9	1.1
0.05	0.47	56.53	120.3	1.6
0.06	0.52	101.42	195.0	2.9

110 °C, 10 Stunden

0.06	0.89	Benzol	0	0
0.05	0.53	15.24	28.8	0.4
0.06	0.57	40.26	70.6	1.0
0.04	0.48	45.95	95.7	1.3
0.06	0.60	59.79	99.7	1.5
0.05	0.60	80.89	134.8	2.0
0.05	0.51	90.98	178.4	2.6
0.05	0.48	105.46	219.7	3.3

Tab. 23. (Fortsetzung)

130 °C, 1 Stunde

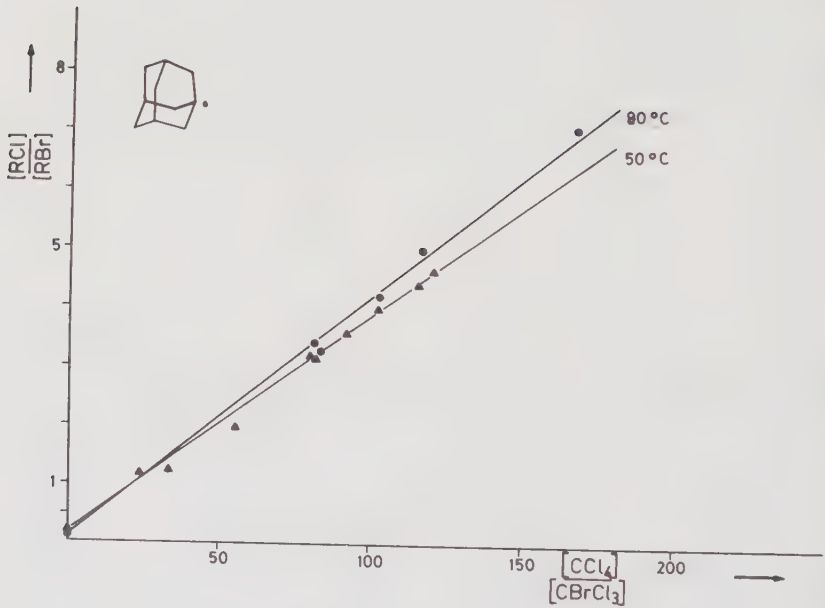
Perester	CBrCl ₃	CCl ₄	CCl ₄ /CBrCl ₃	RCl/RBr
0.05	0.78	Benzol	0	0
0.05	0.64	15.38	24.0	0.3
0.05	0.63	28.14	44.7	0.6
0.05	0.52	43.61	83.9	1.3
0.06	0.61	68.14	111.7	1.6
0.05	0.60	82.17	137.0	2.1
0.07	0.67	111.93	167.1	2.7

$1/T [K^{-1}] \cdot 10^3$	$\kappa \pm \sigma$	$\lg \kappa$
2.75	68 ± 2.3	1.83
2.61	67 ± 1.2	1.82
2.48	62 ± 2.1	1.80

$$\Delta\Delta H^\ddagger = 0.5 \pm 0.11 \quad (2.1 \pm 0.45)$$

$$\Delta\Delta S^\ddagger = -0.7 \pm 0.28 \quad (-29.3 \pm 1.19)$$

Tab. 23. (Fortsetzung)



50 °C, 157 Stunden

Perester	CBrCl ₃	CCl ₄	CCl ₄ /CBrCl ₃	RCl/RBr
0.06	0.61	Benzol	0	0.3
0.07	0.74	17.56	23.7	1.2
0.06	2.39	79.35	33.2	1.4
0.08	1.49	83.73	56.2	2.2
0.10	1.11	90.04	81.1	3.2
0.05	0.54	44.05	81.6	3.1
0.05	0.87	81.00	93.1	3.5
0.06	0.60	61.93	103.2	4.0
0.07	0.58	67.14	115.8	4.4
0.08	0.76	91.34	120.2	4.6

Tab. 23. (Fortsetzung)

60 °C, 38 Stunden

Perester	CBrCl ₃	CCl ₄	CCl ₄ /CBrCl ₃	RCl/RBr
0.06	0.51	Benzol	0	0.3
0.05	1.16	31.15	26.9	1.0
0.04	2.60	72.09	27.7	1.5
0.06	1.27	71.48	56.3	2.0
0.05	1.12	78.62	70.2	2.9
0.05	0.56	64.30	114.8	4.2
0.06	0.50	83.51	167.0	6.3
0.04	0.48	82.62	172.1	6.4
0.06	0.60	115.56	192.6	7.1

70 °C, 10 Stunden

0.05	0.54	Benzol	0	0.2
0.05	0.63	16.06	25.5	1.4
0.05	0.53	46.79	88.3	3.8
0.04	0.83	86.65	104.4	4.0
0.04	0.56	60.91	108.8	4.1
0.05	0.61	81.39	133.4	5.4
0.05	0.49	107.42	219.2	9.2

80 °C, 3 Stunden

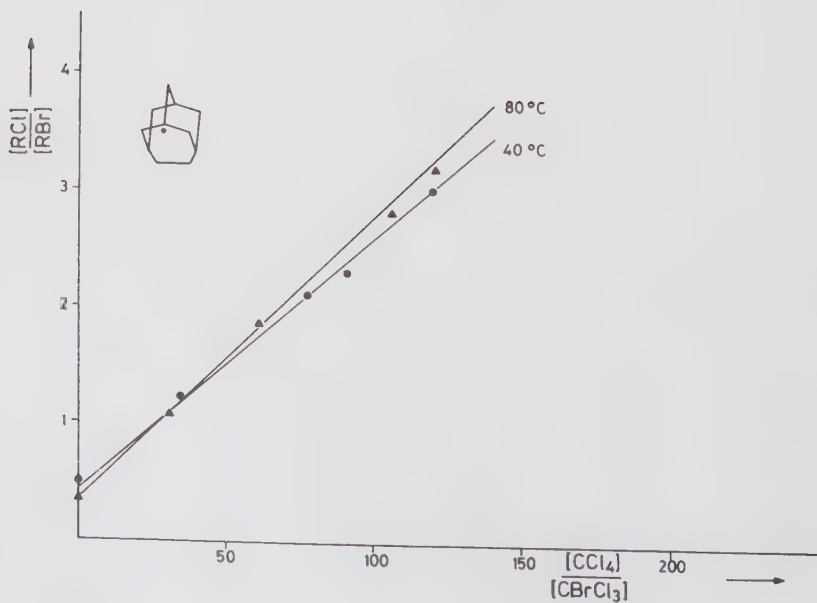
0.05	0.55	Benzol	0	0.2
0.05	0.64	22.25	34.8	1.6
0.09	1.53	93.56	61.2	2.5
0.04	0.53	47.13	88.9	3.8
0.04	0.53	60.89	114.9	4.5
0.05	0.49	82.39	168.1	7.3
0.07	0.69	120.80	175.1	7.6

Tab. 23. (Fortsetzung)

$1/T \text{ [K}^{-1}] \cdot 10^3$	$\kappa \pm \sigma$	$\lg \kappa$
3.09	28 ± 0.4	1.45
3.00	28 ± 0.7	1.45
2.91	25 ± 1.2	1.40
2.83	24 ± 0.8	1.37

$$\Delta\Delta H^\ddagger = 1.5 \pm 0.37 \quad (6.4 \pm 1.56)$$

$$\Delta\Delta S^\ddagger = -2.0 \pm 1.10 \quad (-8.3 \pm 4.60)$$



Tab. 23. (Fortsetzung)

50 °C, 156 Stunden

Perester	CBrCl ₃	CCl ₄	CCl ₄ /CBrCl ₃	RCl/RBr
0.05	1.02	Benzol	0	0.3
0.04	1.97	80.95	41.1	1.2
0.05	1.50	81.11	54.1	1.5
0.05	0.99	81.48	82.3	2.1
0.04	0.67	81.92	122.3	3.0
0.05	0.58	82.55	142.3	3.3

60 °C, 38 Stunden

0.05	1.01	Benzol	0	0.5
0.04	2.24	80.40	35.9	1.1
0.04	1.56	81.55	52.3	1.6
0.05	1.02	80.69	79.1	2.3
0.05	0.73	80.64	110.4	2.6
0.05	0.43	79.49	184.9	4.3

70 °C, 10 Stunden

0.05	0.94	Benzol	0	0.6
0.05	2.33	81.43	34.9	1.2
0.04	1.50	81.81	54.5	1.4
0.05	0.98	79.88	81.5	2.3
0.05	0.74	79.97	108.1	2.7
0.05	0.58	80.00	137.9	3.5
0.07	0.53	80.19	151.3	4.3

Tab. 23. (Fortsetzung)

80 °C, 3 Stunden

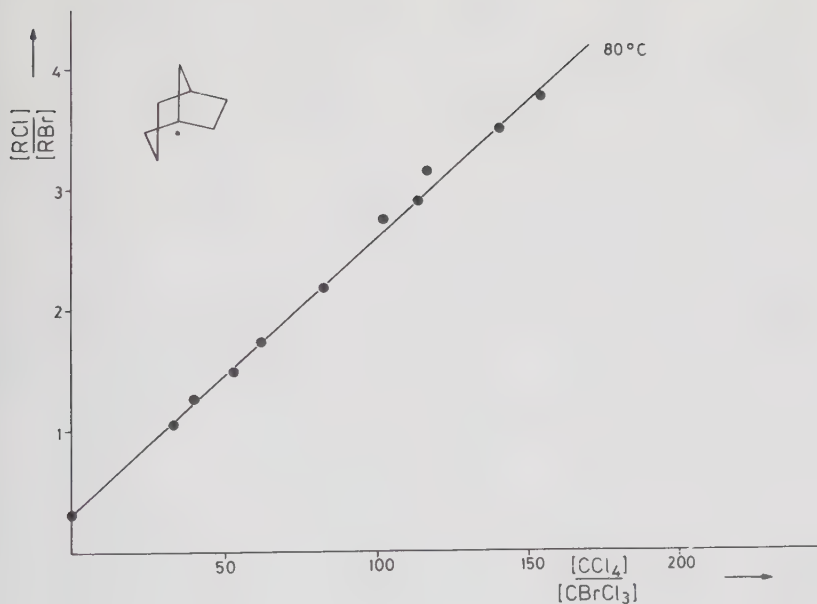
Perester	CBrCl ₃	CCl ₄	CCl ₄ /CBrCl ₃	RCl/RBr
0.04	0.93	Benzol	0	0.4
0.09	2.45	78.92	32.2	1.0
0.05	1.29	78.88	61.1	1.9
0.06	0.75	78.86	105.1	2.8
0.06	0.66	80.24	121.6	3.2

$1/T [K^{-1}] \cdot 10^3$	$\kappa \pm \sigma$	$\lg \kappa$
3.09	47 ± 0.9	1.67
3.00	49 ± 2.3	1.69
2.91	42 ± 3.3	1.63
2.83	43 ± 1.7	1.63

$$\Delta\Delta S^\ddagger = 0.9 \pm 0.54 \quad (4.0 \pm 2.28)$$

$$\Delta\Delta S^\ddagger = -4.8 \pm 1.61 \quad (-20.0 \pm 6.75)$$

Tab. 23. (Fortsetzung)



80 °C, 96 Stunden

Perester	CBrCl ₃	CCl ₄	CCl ₄ /CBrCl ₃	RCl/RBr
0.05	1.08	Benzol	0	0.3
0.05	2.33	79.34	34.1	1.1
0.05	1.95	79.74	40.9	1.3
0.04	1.49	78.64	52.8	1.5
0.09	1.32	79.76	60.4	1.8
0.05	1.29	79.92	62.0	1.8
0.05	0.96	79.41	82.7	2.2
0.05	0.80	81.39	101.7	2.6
0.05	0.68	76.93	113.1	2.9
0.04	0.67	78.43	117.1	3.2

Tab. 23. (Fortsetzung)

Perester	CBrCl_3	CCl_4	$\text{CCl}_4/\text{CBrCl}_3$	RCl/RBr
0.09	0.59	82.70	140.2	3.6
0.05	0.53	80.73	152.3	3.8

90 °C, 27 Stunden

0.06	0.85	Benzol	0	0.3
0.05	2.14	80.00	37.4	0.9
0.05	2.07	79.61	38.5	1.2
0.05	1.61	82.76	51.4	1.4
0.05	1.24	78.87	63.6	1.7
0.06	1.11	80.23	72.3	2.1
0.07	1.00	82.03	82.0	2.2
0.06	0.76	78.39	103.1	3.0
0.06	0.56	81.81	146.1	3.8

100 °C, 8 Stunden

0.07	1.35	Benzol	0	0.4
0.06	2.34	80.02	34.2	0.9
0.06	1.37	80.30	58.6	1.8
0.06	0.98	83.44	85.1	2.6
0.05	0.71	80.47	113.3	2.9
0.05	0.50	78.79	157.6	4.1

110 °C, 2.5 Stunden

0.05	70.61	Benzol	0	0.1
0.06	0.69	20.42	29.6	0.8
0.06	2.38	88.94	37.4	1.0
0.05	1.00	79.05	79.1	2.0
0.05	0.57	53.15	93.2	2.5
0.05	0.74	80.52	108.8	2.9
0.05	0.56	80.74	144.2	3.8

Tab. 23. (Fortsetzung)

120 °C, 1 Stunde

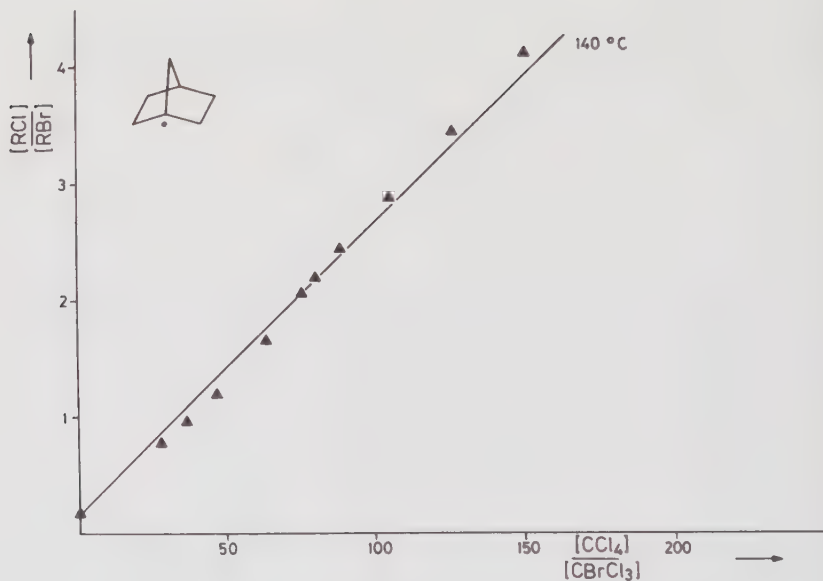
Perester	CBrCl ₃	CCl ₄	CCl ₄ /CBrCl ₃	RCl/RBr
0.06	1.04	Benzol	0	0.3
0.05	2.09	78.88	37.7	1.0
0.05	1.57	79.29	50.5	1.3
0.05	1.11	78.80	71.0	1.8
0.06	0.91	80.31	88.3	2.7
0.05	0.54	79.08	146.4	3.9

1/T [K ⁻¹] · 10 ³	$\kappa \pm \sigma$	lg κ
2.83	43 ± 0.9	1.63
2.75	40 ± 1.9	1.60
2.68	42 ± 2.6	1.62
2.61	39 ± 0.7	1.59
2.54	39 ± 2.8	1.59

$$\Delta\Delta H^{\ddagger} = 0.6 \pm 0.26 \quad (2.4 \pm 1.08)$$

$$\Delta\Delta S^{\ddagger} = -5.8 \pm 0.69 \quad (-24.2 \pm 2.90)$$

Tab. 23 (Fortsetzung)



$100^\circ C$, 157 Stunden

Perester	$CBrCl_3$	CCl_4	$\frac{CCl_4}{CBrCl_3}$	$\frac{RCl}{RBr}$
0.05	0.50	Benzol	0	0.1
0.05	0.58	16.59	28.6	0.7
0.05	0.64	39.20	61.3	1.4
0.07	0.69	50.03	72.5	1.7
0.06	0.64	61.70	96.4	2.2
0.07	0.60	97.60	162.7	3.9

Tab. 23. (Fortsetzung)

110 °C, 43 Stunden

Perester	CBrCl ₃	CCl ₄	CCl ₄ /CBrCl ₃	RCl/RBr
0.05	0.60	Benzol	0	0.1
0.05	0.61	22.13	36.3	0.8
0.05	0.56	27.93	49.9	1.1
0.05	0.56	49.47	88.3	2.1
0.07	0.71	71.73	101.0	2.4

120 °C, 12.5 Stunden

0.04	0.62	Benzol	0	0.1
0.08	0.66	18.99	28.8	0.8
0.06	0.60	41.74	69.6	1.6
0.06	0.60	67.12	111.9	2.7
0.04	0.54	82.33	152.5	3.8
0.05	0.50	98.83	197.7	4.8

130 °C, 4 Stunden

0.06	0.57	Benzol	0	0.1
0.06	0.60	19.92	33.2	0.8
0.05	0.49	33.59	68.6	1.7
0.05	0.55	50.17	91.2	2.3
0.06	0.57	77.31	135.6	3.5

140 °C, 1.5 Stunden

0.05	0.59	Benzol	0	0.1
0.06	0.56	15.55	27.8	0.7
0.04	0.59	21.83	37.0	0.9
0.05	0.52	24.58	47.3	1.1
0.04	0.52	33.31	64.1	1.6
0.07	0.64	48.18	75.3	2.0

Tab. 23. (Fortsetzung)

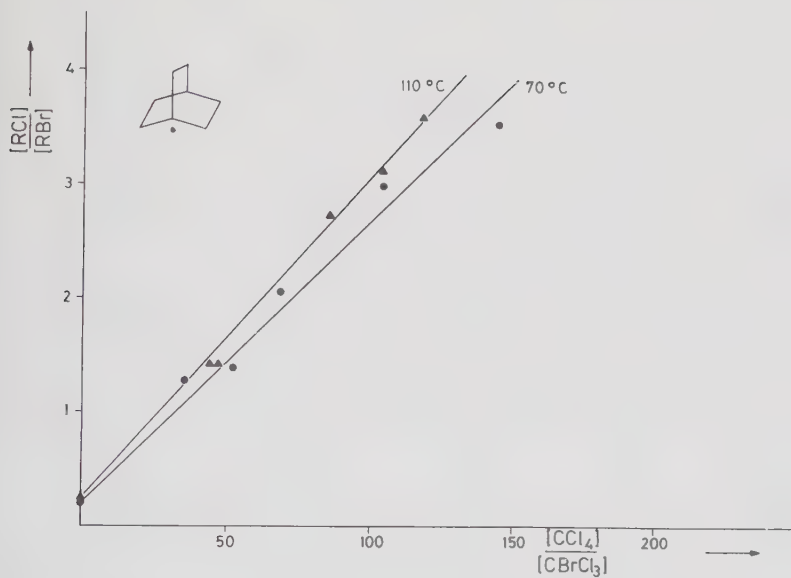
Perester	CBrCl ₃	CCl ₄	CCl ₄ /CBrCl ₃	RCl/RBr
0.05	0.53	42.44	80.1	2.1
0.06	0.68	60.04	88.3	2.3
0.05	0.55	57.86	105.2	2.7
0.07	0.82	103.64	126.4	3.3

$1/T [K^{-1}] \cdot 10^3$	$\kappa \pm \sigma$	$\lg \kappa$
2.68	42 ± 0.7	1.62
2.61	42 ± 1.0	1.62
2.54	41 ± 0.8	1.61
2.48	39 ± 0.6	1.59
2.42	38 ± 0.8	1.58

$$\Delta\Delta H^{\ddagger} = 0.8 \pm 0.15 \quad (3.2 \pm 0.63)$$

$$\Delta\Delta S^{\ddagger} = -5.4 \pm 0.38 \quad (-22.6 \pm 1.59)$$

Tab. 23. (Fortsetzung)



70 °C, 128 Stunden

Perester	CBrCl ₃	CCl ₄	CCl ₄ /CBrCl ₃	RCl/RBr
0.05	0.94	Benzol	0	0.3
0.06	2.19	79.39	36.3	1.3
0.05	1.59	80.08	50.4	1.5
0.07	1.30	89.14	68.6	2.1
0.05	0.80	83.54	104.4	3.2
0.05	0.55	79.49	144.5	3.8

Tab. 23. (Fortsetzung)

90 °C, 12 Stunden

Perester	CBrCl ₃	CCl ₄	CCl ₄ /CBrCl ₃	RCl/RBr
0.05	0.99	Benzol	0	0.4
0.05	2.02	81.33	40.3	1.4
0.05	1.32	80.12	60.7	1.7
0.05	1.06	80.04	75.5	2.3
0.06	0.83	79.89	96.3	3.0
0.05	0.58	79.35	136.8	4.4

100 °C, 4 Stunden

0.04	0.87	Benzol	0	0.2
0.05	2.23	80.39	36.0	1.3
0.05	1.56	79.22	50.8	1.6
0.05	1.18	80.68	68.4	2.1
0.05	0.79	82.32	104.2	3.3
0.05	0.59	78.74	133.5	4.0

110 °C, 1.5 Stunden

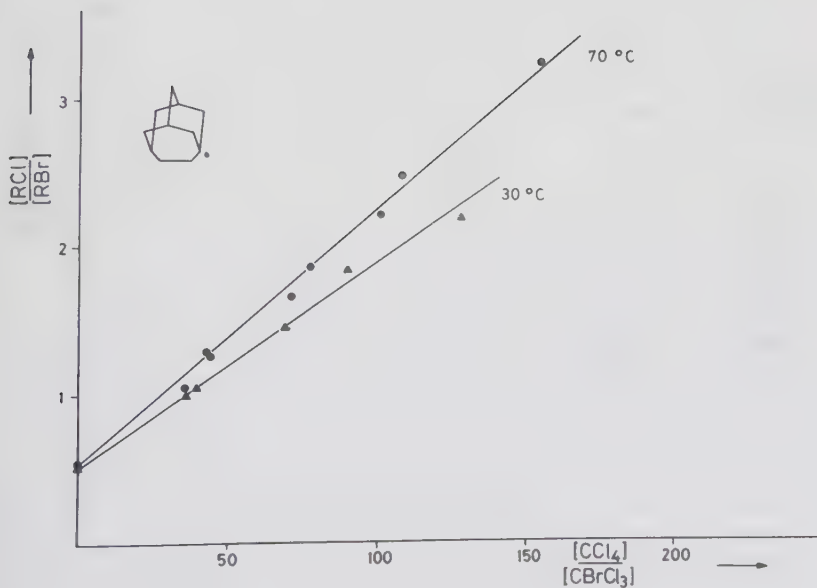
0.05	0.60	Benzol	0	0.2
0.05	1.80	80.40	44.7	1.4
0.05	1.75	81.67	46.7	1.4
0.07	1.19	102.43	86.1	2.8
0.07	0.79	81.81	103.6	3.1
0.04	0.67	79.16	118.1	3.5
0.06	0.58	79.50	137.1	4.4

Tab. 23. (Fortsetzung)

$1/T \text{ [K}^{-1}] \cdot 10^3$	$\kappa \pm \sigma$	$\lg \kappa$
2.91	40 ± 2.2	1.60
2.75	34 ± 2.3	1.53
2.68	35 ± 0.9	1.54
2.61	33 ± 1.3	1.52

$$\Delta\Delta H^\ddagger = 1.2 \pm 0.35 \quad (4.9 \pm 1.46)$$

$$\Delta\Delta S^\ddagger = -3.8 \pm 0.96 \quad (-16.1 \pm 4.00)$$



Tab. 23. (Fortsetzung)

30 °C, 204 Stunden				
Perester	CBrCl ₃	CCl ₄	CCl ₄ /CBrCl ₃	RCl/RBr
0.06	1.16	Benzol	0	0.6
0.05	2.23	80.29	36.0	1.0
0.06	2.04	80.70	39.6	1.2
0.05	1.18	80.89	68.6	1.8
0.05	0.89	79.74	89.6	2.0
0.05	0.62	78.78	127.1	2.3
40 °C, 59 Stunden				
0.05	1.06	Benzol	0	0.5
0.04	2.25	79.26	35.2	1.2
0.06	1.66	80.69	48.6	1.3
0.05	1.33	79.28	59.6	1.5
0.06	0.85	80.37	94.6	1.8
0.05	0.63	79.26	125.8	2.3
60 °C, 5 Stunden				
0.06	1.00	Benzol	0	0.7
0.07	2.53	82.30	32.5	0.9
0.05	1.56	78.08	50.1	1.2
0.06	1.14	82.06	72.0	1.3
0.05	0.77	76.88	99.8	2.0
0.06	0.65	82.31	126.6	2.5

Tab. 23. (Fortsetzung)

70 °C, 1.5 Stunden

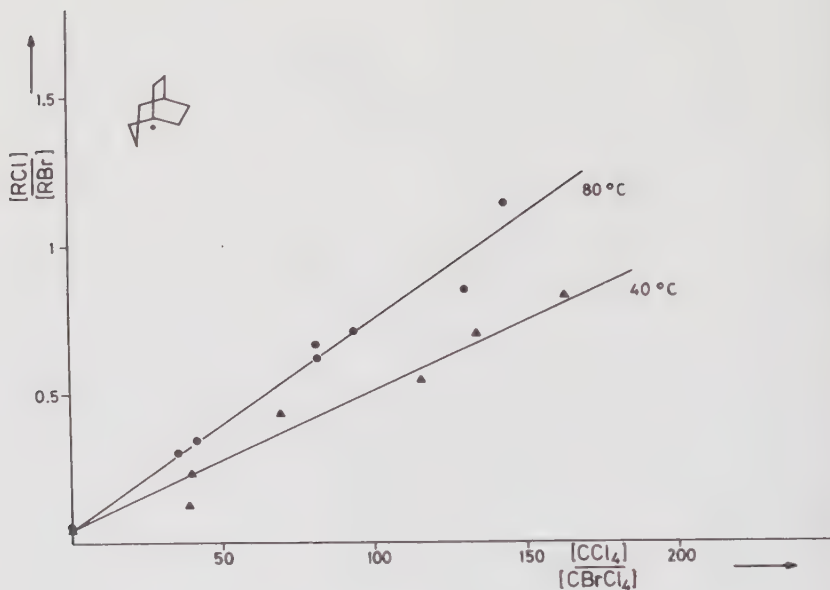
Perester	CBrCl ₃	CCl ₄	CCl ₄ /CBrCl ₃	RCl/RBr
0.05	1.02	Benzol	0	0.6
0.04	2.22	78.92	35.5	1.1
0.04	1.90	81.46	42.9	1.3
0.05	1.82	79.79	43.8	1.3
0.05	1.11	78.52	70.7	1.7
0.05	1.03	79.55	77.2	1.9
0.05	0.83	84.27	101.5	2.2
0.05	0.75	80.52	107.4	2.5
0.05	0.51	78.79	154.5	3.3

$1/T [K^{-1}] \cdot 10^3$	$\kappa \pm \sigma$	$\lg \kappa$
3.30	70 ± 7.2	1.85
3.19	74 ± 5.6	1.87
3.00	69 ± 8.5	1.84
2.91	57 ± 1.8	1.75

$$\Delta\Delta H^\ddagger = 1.1 \pm 0.62 \quad (4.4 \pm 2.58)$$

$$\Delta\Delta S^\ddagger = -5.1 \pm 1.92 \quad (-21.3 \pm 8.03)$$

Tab. 23. (Fortsetzung)



40 °C, 311 Stunden

Perester	CBrCl ₃	CCl ₄	CCl ₄ /CBrCl ₃	RCI/RBr
0.05	1.87	Benzol)	0	0
0.05	2.01	78.48	39.0	0.1
0.05	1.95	78.47	40.2	0.1
0.04	1.15	79.57	69.2	0.2
0.04	0.91	74.94	82.4	0.3
0.05	0.68	79.28	116.6	0.5
0.04	0.60	80.88	134.8	0.6
0.05	0.49	79.91	163.1	0.7

Tab. 23. (Fortsetzung)

50 °C, 78 Stunden

Perester	CBrCl ₃	CCl ₄	CCl ₄ /CBrCl ₃	RCI/RBr
0.05	1.99	Benzol	0	0
0.05	2.48	83.62	33.7	0.2
0.05	1.14	77.90	68.3	0.3
0.06	0.87	79.80	91.7	0.4
0.06	0.76	88.53	116.5	0.6

60 °C, 21 Stunden

0.06	1.80	Benzol	0	0
0.05	2.25	79.77	35.5	0.3
0.05	2.08	79.82	38.4	0.2
0.05	1.23	78.79	64.1	0.4
0.05	1.21	78.56	64.9	0.3
0.08	0.96	84.59	88.1	0.4
0.05	0.71	82.51	116.2	0.6
0.05	0.50	79.33	158.7	0.8
0.05	0.41	79.37	193.6	0.9

70 °C, 6 Stunden

0.04	1.78	Benzol	0	0
0.05	2.30	82.79	36.0	0.3
0.05	1.16	81.71	70.4	0.4
0.06	0.94	81.15	86.3	0.5
0.05	0.65	81.96	126.1	0.7

Tab. 23. (Fortsetzung)

80 °C, 2 Stunden

Perester	CBrCl ₃	CCl ₄	CCl ₄ /CBrCl ₃	RCI/RBr
0.05	1.10	Benzol	0	0
0.05	2.23	79.14	35.5	0.3
0.06	1.98	80.47	40.6	0.2
0.05	1.97	83.10	42.2	0.3
0.06	0.99	80.84	81.7	0.6
0.05	1.00	81.64	81.6	0.5
0.05	0.86	80.72	93.9	0.6
0.06	0.71	80.81	113.8	0.6
0.06	0.62	80.89	130.1	0.8
0.05	0.55	79.42	144.2	0.9

$1/T [K^{-1}] \cdot 10^3$	$\kappa \pm \sigma$	$\lg \kappa$
3.19	214 ± 13.2	2.33
3.09	209 ± 20.3	2.32
3.00	220 ± 15.1	2.34
2.91	188 ± 17.3	2.28
2.83	170 ± 12.4	2.23

$$\Delta\Delta H^\ddagger = 1.2 \pm 0.48 \quad (5.0 \pm 2.00)$$

$$\Delta\Delta S^\ddagger = -6.9 \pm 1.44 \quad (-29.0 \pm 6.02)$$

10. Inhaltsverzeichnis

- 1) O.A. NEUMÜLLER, "Römpps Chemie-Lexikon", 7. Aufl., Bd. 5, Frankhsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart 1975, S. 3165.
- 2) A. ALBERT, "Die Selektivität von Arzneimitteln", Verlag G. Fischer, Stuttgart 1976.
- 3) a) H.C. BROWN und L.M. STOCK, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3298 (1962);
b) L.M. STOCK und H.C. BROWN, Advan. Phys. Org. Chem. **1**, 35 (1963);
c) G.A. OLAH, Acc. Chem. Res. **4**, 240 (1971).
- 4) A. HASSNER, J. Org. Chem. **33**, 2684 (1968).
- 5) E.L. ELIEL, "Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen", Verlag Chemie, Weinheim 1966, S. 515, 518.
- 6) Y. JZUMI und A. TAI, "Stereodifferentiating Reactions", Kodancha Ltd., Tokyo - Academic Press, New York 1977;
J.D. MORRISON und H.S. MOSHER, "Asymetric Organic Reactions", Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1976, 2. Aufl.
- 7) R. HUISGEN, Angew. Chem. **82**, 783 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 751 (1970).
- 8) W. KLUMPP: "Reaktivität in der Organischen Chemie", Bd. I, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1977.
- 9) a) P.R. WELLS, "Linear Free Energy Relationships", Academic Press, London 1968;
b) W.B. CHAPMAN und J. SHORTER, "Advances in Linear Free Energy Relationships", Plenum Press, London 1972.
- 10) J. LEFFLER und E. GRUNEWALD, "Rates and Equilibria of Organic Reactions, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1963.
- 11) L.P. HAMMETT, "Physikalische Organische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 12) Siehe Ref. 10, S. 162.
- 13) B. GIESE, Angew. Chem. **89**, 162 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 125 (1977).
- 14) G.S. HAMMOND, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 334 (1955).
- 15) a) C.D. JOHNSON, Chem. Rev. **75**, 755 (1975);
b) C.D. JOHNSON, "The Hammett Equation", Cambridge University Press, Cambridge 1973, S. 152.

- 16) B. GIESE, *Angew. Chem.* **88**, 161 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 174 (1976).
- 18) a) O. EXNER, *Progr. Phys. Org. Chem.* **10**, 411 (1973);
b) O. EXNER, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **40**, 2762 (1975).
- 17) Anwendungen der isokinetischen Beziehung in der Biochemie und Katalyse siehe R. LUMRY und S. RAJENDER, *Biopolymers* **9**, 1125 (1970); A.K. GALWEY, *Advan. Catal.* **26**, 247 (1977).
- 19) B. GIESE, *Angew. Chem.* **88**, 159 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 173 (1976).
- 20) O. EXNER und B. GIESE, *Angew. Chem.* **90**, 816 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 775 (1978).
- 21) O. DIELS und K. ALDER, *Liebigs Ann. Chem.* **460**, 98 (1928).
- 22) Eine Auswahl vor allem neuerer Artikel:
 - a) O. DIELS, *Z. Ang. Chem.* **42**, 911 (1929);
 - b) J.A. NORTON, *Chem. Rev.* **31**, 319 (1942);
 - c) J.G. MARTIN und R.K. HILL, *Chem. Rev.* **61**, 537 (1961);
 - d) J.A. TITOV, *Russ. Chem. Rev.* **31**, 267 (1962);
 - e) J. SAUER, *Angew. Chem.* **78**, 233 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 211 (1966);
 - f) J. SAUER, *Angew. Chem.* **79**, 76 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 16 (1967);
 - g) L.S. POVAROV, *Russ. Chem. Rev.* **36**, 656 (1967);
 - h) H. KWART und K. KING, *Chem. Rev.* **68**, 415 (1968);
 - i) S. SELTZER, *Advan. Alicyclic Chem.* **2**, 1 (1968).
- 23) a) A.S. ONISHENKO, "Diene Synthesis", D. Davey & Co., New York 1964 (beziehbar über Oldbourne Press, London);
b) A. WASSERMANN, "Diels-Alder-Reactions", Elsevier, Amsterdam 1965;
c) B. CAPON, M.J. PERKINS und W. REES in: "Organic Reaction Mechanisms", Interscience Publ., New York 1966, S. 123;
d) J. HAMER und A. TURNER (Hrsg.), "1,4-Cycloaddition Reactions", Academic Press, London 1967;
e) H. WOLLWEBER, "Diels-Alder-Reaktionen", Verlag G. Thieme, Stuttgart 1972.
- 24) a) Erste kinetische Messungen siehe
A. WASSERMANN, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, **34**, 128;

- b) Neuere kinetische Messungen s. Ref. 22f) und 23e) sowie dort zit. Lit.
- 25) R.B. WOODWARD und R. HOFFMANN, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 781 (1969).
- 26) M.S. DEWAR, Tetrahedron Suppl. **8**, 75 (1966); Angew. Chem. **83**, 859 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 761 (1971).
- 27) W.C. CHERDON, Chem. Rev. **72**, 157 (1972).
- 28) a) R. HUISGEN, Angew. Chem. **80**, 329 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 321 (1968);
b) R. HUISGEN, R. GRASHEY und J. SAUER in S. PATAI: "The Chemistry of Alkenes", Interscience Publ., London 1964.
- 29) Zwei Klassifizierungen für Cycloadditionen sind gebräuchlich:
a) nach der Zahl der beteiligten Atome (s. Ref. 28b),
b) nach der Zahl der Elektronen (s. Ref. 25).
- 30) P.D. BARTLETT und G.E. WALLBILICH, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 409 (1969).
- 31) Übersicht über photochemische Cycloadditionen:
W.C. HERNDON, Fortschr. Chem. Forsch. **46**, 141 (1974).
- 32) C.K. INGOLD, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1969, 2. Aufl., S. 1093.
- 33) a) L.J. ANDREWS und R.M. KEEFER, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6284 (1955);
b) C.A. STEWART, J. Org. Chem. **28**, 3320 (1963).
- 34) a) V.D. KISELEV und J.G. MILLER, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 4036 (1975);
b) R.W. HOFFMANN, "Aufklärung von Reaktionsmechanismen", S. 152, Verlag G. Thieme, Stuttgart 1976.
- 35) a) M. CHARTON, J. Org. Chem. **31**, 3745 (1966);
b) M. CHARTON, Progr. Phys. Org. Chem. **10**, 81 (1973).
- 36) Neuere Anwendungen der Linearen-Freien-Enthalpie-Beziehungen auf DIELS-ALDER-Reaktionen siehe:
B. BLANKENBURG, H. FIEDLER, M. HAMPEL, H.G. HAUTHAL, G. JUST, K. KAHLERT, J. KORN, K.H. MÜLLER, W. PRITZKOW, Y. REINHOLD, M. RÖLLIG, E. SAUER, D. SCHNURPFEIL und G. ZIMMERMANN, J. Prakt. Chem. **316**, 804 (1974).

- 37) K. ALDER, *Experientia Suppl.* **II**, 86 (1955)
- 38) W.E. BACHMANN und N.C. DENO, *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 3062 (1949).
- 39) J. SAUER und H. WIEST, *Angew. Chem.* **74**, 353 (1962); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1**, 269 (1962).
- 40) Übersicht: s. z.B. Ref. 22c).
- 41) K. ALDER und G. STEIN, *Angew. Chem.* **50**, 510 (1937).
- 42) K. ALDER und M. SCHUHMACHER in: L. ZECHMEISTER, "Fort-schritte der Chemie organischer Naturstoffe", Springer Verlag, Wien 1953, Bd. X, S. 1.
- 43) J.A. BERSON, L. HAMLET und W.A. MÜLLER, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 297 (1962).
- 44) K. SEGUCHI, A. SERA, T. OTSUKI und K. MARUYAMA, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **48**, 3641 (1975).
- 45) K. SEGUCHI, A. SERA und K. MARUYAMA, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **49**, 3558 (1976).
- 46) T. KOJIMA und T. INUKAI, *J. Org. Chem.* **35**, 1342 (1970).
- 47) G. KRESZE und W. KOSBAHN, *Tetrahedron* **27**, 1931 (1971).
- 48) A.J. KONOVALOV, B.N. SOLOMONOV und A.N. USTYGOV, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **211**, 102 (1973) (russ.); *Dokl. Chem.* **211**, 532 (1973) (engl.).
- 49) A.J. KONOVALOV und B.N. SOLOMONOV, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **211**, 1115 (1973) (russ.); *Dokl. Chem.* **211**, 645 (1973) (engl.).
- 50) N.A. PORTER, J.J. WESTERMANN, T.G. WALLIS und C.K. BRAD-SHER, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 5104 (1974).
- 51) M.E. BURRAGE, R.C. COOKSON, S.S. GUPTA und J.D. STEVENS, *J.C.S. Perkin II* **1975**, 1325.
- 52) Y.A.D. SAMUILOV, L.F. URYADOVA, B.N. SOLOMONOV und A.J. KONOVALOV, *Zh. org. Khim.* **9**, 1917 (1975) (russ.); *J. Org. Chem. USSR* **9**, 1931 (1975) (engl.).
- 53) A.J. KONOVALOV, B.N. SOLOMONOV und O.Y. CHERTOV, *Zh. Org. Khim.* **11**, 110 (1975) (russ.); *J. Org. Chem. USSR* **11**, 107 (1975) (engl.).
- 54) A.J. KONOVALOV und B.N. SOLOMONOV, *Zh. Org. Khim.* **11**, 2144 (1975) (russ.); *J. Org. Chem. USSR* **11**, 2178 (1975) (engl.).

- 55) A.J. KONOVALOV, L.F. URYADOVA und Y.A.D. SAMUILOV, Zh. Org. Khim. **12**, 2610 (1976) (russ.); J. Org. Chem. USSR **12**, 2519 (1976) (engl.).
- 56) A.J. KONOVALOV, B.N. SOLOMONOV und A.N. USTYUGOV, Dokl. Akad. Nauk. SSSR **213**, 349 (1973) (russ.); Dokl. Chem. **213**, 865 (1973) (engl.).
- 57) R. HUISGEN, G. SZEIMIES und M.L. MÖBIUS, Chem. Ber. **100**, 2494 (1967).
- 58) a) K. FUKUI, Fortschr. Chem. Forsch. **15**, 1 (1970);
b) K. FUKUI, Acc. Chem. Res. **4**, 57 (1971).
- 59) J. KLOPMAN (Hrsg.), "Chemical Reactivity and Reactions Paths", Wiley Interscience, New York 1974.
- 60) K.N. HOUK, Acc. Chem. Res. **8**, 361 (1975).
- 61) R. SUSTMANN, Pure Appl. Chem. **40**, 569 (1974).
- 62) a) Maleinsäureanhydrid:
H.P. KAUFMANN und J. BALTES, Fette und Seifen **43**, 93 (1936);
b) p-Benzochinon:
M. LORA-TAMAYO und J.L. LEON, J. Chem. Soc. **1948**, 1499.
- 63) H.P. KAUFMANN, Chem. Ber. **70**, 900 (1937).
- 64) a) Maleinsäureanhydrid:
L.W. BUTZ und A.W. RYTINA, Organic Reaktionen **5**, 1 (1949);
b) p-Benzochinon:
M.C. KLOETZEL, Org. Reaktionen **4**, 1 (1948).
- 65) J. SAUER, H. WIEST und A. MIELERT, Chem. Ber. **97**, 3183 (1964).
- 66) Siehe auch: K. SCHWETLICK, "Kinetische Methoden in der Organischen Chemie", VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.
- 67) H. GÜNTHER, "NMR-Spektroskopie", Verlag G. Thieme, Stuttgart 1973.
- 68) C. REICHARDT, "Lösungsmittelleffekte in der Organischen Chemie", Verlag Chemie 1973, 2. Aufl.
- 69) VARIAN Aerograph Technical Bulletin, 135 - 167, presented at ASTM E 19 Committee on Chromatography, St. Louis, Oct. 1965 by J.M. GILL und F.T. TAO.
- 70) Siehe Ref. 67), S. 25.

- 71) J. SAUER, D. LANG und A. MIELERT, *Angew. Chem.* **74**, 352 (1962).
- 72) Siehe Ref. 23e), S. 44 und dort zit. Lit.
- 73) J. FLEMING, "Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions", J. Wiley & Sons, London 1976.
- 74) K.N. HOUK, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 4092 (1973); siehe auch Ref. 65), S. 110 ff.
- 75) Ausführliche Diskussion siehe Ref. 65), S. 115 ff.
- 76) D. EISENSTEIN, J.M. LEFOUR, NGUYEN TRONG ANH und R.F. HUDSON, *Tetrahedron* **33**, 523 (1977).
- 77) a) K.N. HOUK, J. SIMS, R.E. DUKE, R.W. STROZIER und J.K. GEORGE, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 7287 (1973);
b) K.N. HOUK, J. SIMS, C.R. WATTS und L.J. LUSKUS, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 7301 (1973).
- 78) K.L. MOK und M.J. NYE, *J.C.S. Perkin I*, **1975**, 1810.
- 79) a) A.J. NAIMUSHIN, V.V. SIMONOV und A.F. ANISHENKO, *Zh. Obsch. Khim* **45**, 141 (1975) (russ.); *J. Gen. Chem. USSR* **45**, 129 (1975) (engl.);
b) A.J. NAIMUSHIN, V.V. SIMONOV, *Zh. Obsch. Khim.* **47**, 862 (1977) (russ.); *J. Gen. Chem. USSR* **47**, 788 (1977) (engl.);
c) A.J. NAIMUSHIN, *Zh. Obsch. Khim.* **47**, 870 (1977) (russ.); *J. Gen. Chem. USSR* **47**, 794 (1977) (engl.).
- 80) C. REICHARDT, "Solvent Effects in Organic Chemistry", Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- 81) Siehe Ref. 68), S. 136.
- 82) C. REICHARDT, *Angew. Chem.* **77**, 30 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **4**, 29 (1965).
- 83) C. REICHARDT und K. DIMROTH, *Fortschr. Chem. Forsch.* **11**, 1 (1968).
- 84) C. REICHARDT, *Angew. Chem.* **91**, 119 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 98 (1979).
- 85) Siehe Ref. 68), S. 137.
- 86) B. GIESE und K. HEUCK, *Chem. Ber.* **111**, 1384 (1977).
- 87) V.D. KISELEV und A.J. KONOVALOV, *Zh. Obsch. Khim.* **1**, 6 (1974) (russ.); *J. Org. Chem. USSR* **1**, 4 (1974) (engl.).
- 88) R. HUISGEN und L.A. FEILER, *Chem. Ber.* **103**, 3444 (1969).
- 89) G. STEINER und R. HUISGEN, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 3769.

- 90) a) H.A. STAAB, "Einführung in die theoretische organische Chemie", 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1964, 1964;
b) J.N. MURRELL, "Elektronenspektren organischer Moleküle", Bibliographisches Institut, HTB Bd. 250/250a, Mannheim 1967, S. 304, 340;
c) siehe Ref. 68), S. 112.
- 91) V. GUTMANN, Angew. Chem. **82**, 858 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 843 (1970).
- 92) P. BROWN und P.C. COOKSON, Tetrahedron **21**, 1977 (1965).
- 93) P. HABERFIELD und A.K. RAY, J. Org. Chem. **37**, 3093 (1972).
- 94) A.J. KONOVALOV, V.D. KISELEV, A.N. USTYUGOV und N.G. GESS, Zh. Org. Khim. **12**, 2541 (1976) (russ.); J. Org. Chem. USSR **12**, 2459 (1976) (engl.).
- 95) Zusammenfassungen:
a) E.S. HUYSER, "Free Radical Chain Reactions", Wiley Interscience Publ., New York 1970;
b) K.U. INGOLD und B.P. ROBERTS, "Free Radical Substitution Reactions", Wiley Interscience Publ., New York 1971;
c) J.K. KOCHI, "Free Radicals", Bd. I, II, Wiley Interscience Publ., New York 1973;
d) D.C. NONHEBEL und J.C. WALTON, "Free Radical Chemistry", Cambridge University Press, Cambridge 1974;
e) ACS Symposium Ser. 69, "Organic Free Radicals", 1978.
- 96) a) C. RÜCHARDT, Angew. Chem. **82**, 845 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **9**, 830 (1970);
b) C. RÜCHARDT, "Mechanismen radikalischer Reaktionen", Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen, Nr. 2471, Westdeutscher Verlag, Opladen 1975.
- 97) C. RÜCHARDT, H.D. BECKHAUS, J. BONNEKESSEL, H. BÖCK, E. DEMPEWOLF, F.A. GROEGER, V. GOLZKE, G. HAMPRECHT, K. HERWIG, J. HINZ, P. LORENZ, I. MAYER-RUTHARDT, J. MÜLLER, A. OBERLINNER und E. SCHACHT, XXIII International Congress of Pure and Applied Chemistry, Bd. 4, S. 223, Special Lectures, Butterworths, London 1971.

- 98) R.C. FORT und P.v.R. SCHLEYER in: "Advances in Alicyclic Chemistry", Bd. 1, Academic Press, New York - London 1968, S. 283.
- 99) a) R.W. FESSENDEN und R.H. SCHULER, J. Chem. Phys. **39**, 2147 (1963);
b) B. MILE, Angew. Chem. **80**, 519 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 507 (1968);
c) C. HESSE und J. RONCIN, Mol. Phys. **19**, 803 (1970);
d) D.E. WOOD, L.F. WILLIAMS, R.F. SPRECHER und W.A. LATHAN, J. Amer. Chem. Soc. **94**, 6241 (1972);
e) M.C.R. SYMONS, Mol. Phys. **24**, 461 (1972);
f) M.C.R. SYMONS, Tetrahedron Lett. **1973**, 207;
g) D.E. WOOD und R.F. SPRECHER, Mol. Phys. **26**, 1311 (1973);
h) D. GRILLER und K.U. INGOLD, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 6715 (1974).
- 100) W.L.S. ANDREWS und G.C. PIMENTEL, J. Chem. Phys. **44**, 4527 (1966).
- 101) a) H. BASCH, Chem. Phys. Lett. **1973**, 20, 233;
b) T. KOENIG, T. BALLE und W. SNELL, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 662 (1975);
c) F.A. HOULE und J.L. BEACHAMP, Chem. Phys. Lett. **1977**, 48, 457.
- 102) J.K. KOCHI, Advan. Free Radical Chem. **5**, 189 (1975).
- 103) a) J.B. LISLE, L.F. WILLIAMS und D.E. WOOD, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 227 (1976);
b) R.J. KRUSIC und P. MEAKIN, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 228 (1976).
- 104) L. BONNAZOLA, N. LERAY und J. RONCIN, J. Amer. chem. Soc. **99**, 8348 (1977).
- 105) D. GRILLER und K.U. INGOLD, Acc. Chem. Res. **9**, 13 (1976).
- 106) D. GRILLER, K.U. INGOLD, P.J. KRUSIC und H. FISCHER, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 6750 (1978).
- 107) G.A. OLAH und P.v.R. SCHLEYER, "Carbonium Ions", Bd. 1, S. 37, Interscience Publ., New York 1968.
- 108) R.C. BINGHAM und P.v.R. SCHLEYER, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 3189 (1974); sowie Ref. 98).

- 109) P.D. BARTLETT und L.H. KNOX, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3184 (1939).
- 110) Übersicht in:
V. GOLZKE, F. GROEGER, A. OBERLINNER und C. RÜCHARDT, Nouv. J. Chim. **2**, 169 (1978).
- 111) a) V. GOLZKE, Dissertation, Universität Freiburg 1976;
b) A. OBERLINNER und C. RÜCHARDT, Tetrahedron Lett. **1969**, 4685;
c) P.D. BARTLETT, R.E. PINCOCK, J.H. ROLSTON, W.G. SCHINDEL und L.A. SINGER, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2590 (1965);
d) L.B. HUMPHREY, B. HODGSON und R.E. PINCOCK, Canad. J. Chem. **46**, 3099 (1968);
e) J.P. LORRAND, S.D. CHODROFF und R.W. WALLACE, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5266 (1968);
f) R.C. FORT und R.E. FRANKLIN, J. Amer. Chem. Soc. **90**, 5267 (1968);
g) S.F. NELSON und E.F. TRAVECEDO, J. Org. Chem. **34**, 3651 (1969);
h) Y.L. LUH und L.M. STOCK, J. Org. Chem. **43**, 3271 (1978).
- 112) K. HERWIG, P. LORENZ und C. RÜCHARDT, Chem. Ber. **108**, 1421 (1975).
- 113) K. HERWIG und C. RÜCHARDT, Chem. Ber. **105**, 363 (1972).
- 114) K. HERWIG, Dissertation, Universität Münster 1971.
- 115) E.S. HUYSER, "Methods in Free Radical Chemistry", Bd. 5, Marcel Dekker, New York 1974.
- 116) D.H. HEY, R. TEWFIK, J. Chem. Soc. **1965**, 2402.
- 117) K.W. EGGER und A.T. COCKS, Helv. Chim. Acta **56**, 1516, 1537 (1974).
- 118) S. z.B. Ref. 95a), S. 126.
- 119) H.D. BECKHAUS, Angew. Chem. **90**, 633 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 593 (1978).
- 120) B. GIESE und H.D. BECKHAUS, Angew. Chem. **90**, 635 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 594 (1978).
- 121) a) W.H. CHICK und S.H. ONG, Chem. Commun. **1969**, 216;
b) A. MANGINI, P. SPAGNOLO, D. TASSI, M. TIECCO und P. ZANIRATO, Tetrahedron Lett. **28**, 3485 (1972);
c) J. FOSSEY, Tetrahedron Lett. **1973**, 1127;

- d) P. BEAK und B.R. HARRIS, J. Amer. Chem. Soc. 6363 (1974).
- 122) W.R. BOEHME, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2762 (1959).
- 123) R.L. BIXLER und C. NIEMANN, J. Org. Chem. **23**, 742 (1958).
- 124) K. ALDER und G. STEIN, Liebigs Ann. Chem. **514**, 197 (1934).
- 125) E.E. VAN TAMELEN und M. SHAMMA, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2315 (1954);
C.P. VERNON und C.S. RONDESTVEDT, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3583 (1955).
- 126) P.D. BARTLETT und J.M. McBRIDE, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1727 (1965).
- 127) C.A. GROB, M. OTHA, E. RENK und A. WEISS, Helv. Chim. Acta **41**, 1191 (1958).
- 128) S. HÜNIG und H. KAHANEK, Chem. Ber. **90**, 238 (1957).
- 129) Smith Kline and French Lab. Brit. Pat. 1 104 058 (21.2. 1968) [C.A. **69**, 51739e (1968)].
- 130) H. KOCH und W. HAAF, Liebigs Ann. Chem. **618**, 251 (1958);
H. KOCH und W. HAAF, Liebigs Ann. Chem. **638**, 111 (1960);
K.E. MOLLER, Brennstoff-Chemie **45**, 129 (1964);
H. KOCH und W. HAAF, Brennstoff-Chemie **45**, 132 (1964).
- 131) A.W. CHOW, D.R. JAKAS und J.R.E. HOOVER, Tetrahedron Lett. **1966**, 5427.
- 132) R. SEKA und W. TRAMPOSCH, Chem. Ber. **75**, 1379 (1942).
- 133) H. LANGHALS und C. RÜCHARDT, Chem. Ber. **107**, 1245 (1974);
H. LANGHALS, Dissertation, Universität Freiburg 1974.
- 134) F.W. STEPANOW und S.S. ISAEVA, Zh. Org. Khim. **7**, 850 (1971) (russ.); [C.A. **75**, 48515x (1971)].
- 135) H. STETTER, M. SCHWARZ und A. HIRSCHHORN, Chem. Ber. **92**, 1629 (1959).
- 136) L.A. PAQUETTE und J.S. WARD, J. Org. Chem. **37**, 3569 (1972).
- 137) P.D. BARTLETT und C. RÜCHARDT, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1756 (1960).
- 138) R.G. JOHNSON und R.K. INGHAM, Chem. Rev. **56**, 219 (1956);
mit HgO: S.J. CHRISTOL und W.C. FIRTH, J. Org. Chem. **26**, 280 (1961).

- 139) F.W. BAKER, H.D. HOLTZ und L.M. STOCK, J. Org. Chem. **28**, 514 (1962).
- 140) J. SLUTSKY, R.C. BINGHAM, P.v.R. SCHLEYER, W.C. DICKASON und H.C. BROWN, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 1969 (1974).
- 141) B. GIESE, Angew. Chem. **88**, 723 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 688 (1976).
- 142) P. SYKES, "Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie", 7. Aufl., S. 6, Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- 143) F.A. COTTON und G. WILKINSON, "Anorganische Chemie", 3. Aufl., S. 92 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 144) R.C. FORT und J. HITI, J. Org. Chem. **42**, 3968 (1977).
- 145) W.C. DANEN, T.J. TIRTON und D.G. SAUNDERS, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5186 (1971).
- 146) V.R. KOCH und G.J. GLEICHER, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1657 (1971).
- 147) H.U. VOGEL (Hrsg.), "Chemiker-Kalender", 2. neubearb. Aufl., Verlag Springer, Berlin - Heidelberg 1974.
- 148) R.G. GLUSHKOW und O.Y.U. MAGIDSON, Med. Prom. SSSR **16**, 27 (1962); [C.A. **58**, 442c].
- 149) K. ALDER und H. VOGT, Liebigs Ann. Chem. **570**, 196 (1950).
- 150) H.O. HOUSE und G.H. RASMUSSEN, J. Org. Chem. **26**, 4278 (1961).
- 151) E.P. KOHLER und F. BUTLER, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1036 (1926).
- 152) T.H.J. DE BOER und H.J. BACKER, Org. Synth. **4**, 250 (1963).
- 153) A. ROEDIG und L. HÖRNIG, Chem. Ber. **88**, 2003 (1955).
- 154) E.T. McBEE, R.K. MEYERS und C.F. BARANAUKAS, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 86 (1955).
- 155) J.E. MUSKAT und H.E. NORTHRUP, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 4043 (1931).
- 156) W. ALBRECHT, Liebigs Ann. Chem. **348**, 31 (1906).
- 157) O. DIELS und K. ALDER, Ber. Deut. Chem. Ges. **62B**, 2337 (1929).
- 158) R.B. WOODWARD, F.E. BADER, H. BICKEL, A.J. FREY und R.W. KIERSTAD, Tetrahedron **2**, 1 (1958).
- 159) M. ARVAM, C.D. NENITZESCU und E. MARICA, Chem. Ber. **90**, 1857 (1957).

- 160) W. FLAIG, Liebigs Ann. Chem. **568**, 1 (1950).
- 161) H.V. EULER, H. HASSELQUIST und A. GLASER, Arkiv Chem. **3**, 49 (1952).
- 162) L.M. KHOGAN und N.P. IGNATOVA, Zh. Priklad. Khim. **32**, 2556 (1959); [C.A. **54**, 8667e].
- 163) P. ROBITSCHKE und C.T. BEAN, Ind. Eng. Chem. **46**, 1628 (1954).
- 164) E.G. NASH, J. Chem. Ed. **51**, 619 (1974).
- 165) E.A. PRILL, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 62 (1947).
- 166) E.H. FARMER und F.L. WARREN, J. Chem. Soc. **1929**, 897.
- 167) M. LORA-TAMAYO und J.L. LEON, J. Chem. Soc. **1948**, 1499.
- 168) A.S. ONISHENKO und N.J. ARONOVA, Dokl. Akad. Nauk. SSSR **132**, 138 (1960); [C.A. **54**, 20916e (1960)].
- 169) O. DIELS und K. ALDER, Liebigs Ann. Chem. **486**, 191 (1931).
- 170) E. CLAR, Ber. Deut. Chem. Ges. **64**, 2194 (1931).
- 171) E. CLAR, Ber. Deut. Chem. Ges. **64**, 1676 (1931).
- 172) W.E. BACHMANN und M.C. KLÖTZEL, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 481 (1938).
- 173) B.J. ANDREWS und R.M. KEEFER, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6284 (1955).
- 174) ORGANIKUM, Organisch Chemisches Grundpraktikum, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.
- 175) R. CRIEGEE und H. DITTRICH, Liebigs Ann. Chem. **560**, 138 (1948).
- 176) G.L. DUNN, V.J. DIPASQUO und J.R.E. HOOVER, J. Org. Chem. **33**, 1454 (1968).
- 177) R. KAISER, "Chromatographie in der Gasphase", Bd. 1, S. 71, Bibliographisches Institut, Hochschultaschenbücher Bd. 22, 2. Aufl., Mannheim 1973.
- 178) V. GOLZKE, H. LANGHALS und C. RÜCHARDT, Synthesis **1977**, 675.

LEBENS LAUF

Persönliche Daten:

Name: Joachim Alfons Stellmach
Geburtsdatum: 18.08.1949
Geburtsort: 5760 Arnsberg 2 / Westf.
Familienstand: verheiratet, 2 Kinder
Eltern: Alfons Stellmach, Industriekaufmann
Irmgard Stellmach, geb. Cremer, städt.
Angestellte

Schul Ausbildung:

Grundschule: 1956 - 1960 Volksschule St. Norbertus,
Arnsberg
Gymnasium: 1960 - 1968 Staatl. Gymnasium Laurentiam,
Arnsberg
Abitur: 14.05.1968

Berufsweg:

Studium: Universität Münster, WS 1968/69 - SS 1972,
Chemie; Dezember 1971: Diplom-Chemiker-Vor-
examen;
Universität Freiburg, WS 1972/73 - WS 1975/
76, Chemie; Dezember 1975: Diplom-Chemiker-
Hauptexamen;
Universität Freiburg, ab 1.5.1975 als wiss.
Hilfskraft im Organ.-Chem. Fortgeschrittenen-
Praktikum, bis Dez. 1977; dann als wiss. Ang.
(Forschungsvorhaben des Umweltbundesamtes,
Berlin: Verwendung von Halogenkohlenwasser-
stoffen); von Okt. 1978 bis März 1979 wiss.
Ang. im Organ.-Chem. Grundpraktikum

